



TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

PRAKTILISI TÖID ANORGAANILISEST  
KEEMIAST

(Metallid)

TARTU 1980



TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

Anorgaanilise keemia kateeder

PRAKTILISI TÖID ANORGAANILISEST  
KEEMIAST

(Metallid)

2., parandatud trükk

TARTU 1980.

Kinnitatud füüsika-keemiateaduskonna nõukogus  
25. jaanuaril 1980

Koostanud H. Laanpere ja G. Vesman

### E e s s õ n a

Käesolev praktiliste tööde kogumik on mõeldud kasutamiseks õppevahendina anorgaanilise keemia omandamisel kõikidele üliõpilastele, kelle eriala õppeplaan näeb ette anorgaanilise keemia praktikumi. Esitatud materjal on liigendatud peatükkideks ja iga peatükk sisaldab peale eksperimentaalse osa sellisel määral teoreetilisi aluseid, nagu on tarvis praktilisteks töödeks.

## I. I RÜHMA s-ELEMENTID

I rühma s-elementide hulka kuuluvad vesinik ja leelismetallid liitium (Li), naatrium (Na), kaalium (K), rubiidium (Rb), tseesium (Cs) ja frantsium (Fr). Vaatleme siinkohal leelismetalle. Nendest levinumateks on naatrium ja kaalium. Looduses leidub leelismetalle ainult ühenditena. Naatriumi looduslikest ühenditest on tähtsaimad NaCl, mida leidub merevees ning lademetena maapõues (nn. kivisool). Keedusoola leidub NSV Liidus väga paljudes kohtades (Solikamsk, Artemovsk jm.). Nende lademetes pealmised kihid sisaldavad kaaliumi ühendeid, nagu sülviniiti ( $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ ), karnalliiti ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) jt. Mineraalidest on tähtsad veel glaubrisool ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ning salpeetrid. Tähtsaim liitiumi mineraal on spodumeen. Naatriumi ühenditel on suur tähtsus. Nad on hädavajalik toidu koostisosa nii inimestele kui ka loomadele. 90 % toodetud kaaliumiühenditest leiab kasutamist väetistena.

Leelismetallid kuuluvad kerge metallide hulka, kusjuures liitium on kõige kergem metall (tihedus  $530 \text{ kg/m}^3$ ). Värvuselt on nad hõbevalged, v.a. tseesium (kuld kollane). Aatomi raadiused suurenevad frantsiumi suunas, ühtlasi ka metallilised omadused. Leelismetallidel on madal ionisatsioonipotentiaal.

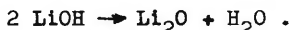
Leelismetallide elektronstruktuur on  $ns^1$ . Nad on väga reaktsioonivõimelised metallid. Liitium reageerib toatemperatuuril isegi lämmastikuga. Leelismetalle säilitatakse petrooleumi all, liitiumi tema väikese tiheduse tõttu viskoosses õlis. Kõik leelismetallid (E) regeerivad veega:



Leelismetallide alused on vees hästi lahustuva värvuseta ained, hügrokoopse, väga tugevad alused. Aluselised omadused tugevnevad frantsiumi suunas.

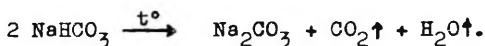
Liitiumil on teatud omapära, erinevus võrreldes teiste leelismetallidega. Ta sarnaneb magneesiumiga ja kaltsiumiga (diagonaalne sarnasus). See ilmneb ühendite lahustuvuse võrdlemisel. Vees on vähelahustuva või praktiliselt lahustumatu  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ja  $\text{LiF}$ . Magneesiumi vastavad ühendid on samuti vähelahustuva, teiste leelismetallide vastavad soolad aga lahustuva vees.

Liitium ei moodusta vesinikkarbonaati. Liitiumhüdroksiid laguneb kuumutamisel:

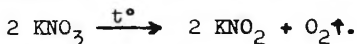


Teiste leelismetallide alused lenduva lagunemata. Erinevalt teistest leelismetallidest moodustab liitium tavalistes tingimustes õhu toimel oksüdeerudesoksiidi.

Tähtsaimaks karbonaadiks on  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sooda). Kuumutamisel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ei lagune, küll aga lagunevad vesinikkarbonaadid:



Kuumutamisel lagunevad ka nitraadid, näiteks:



Kompleksiühendid, milles leelismetallid esinevad kompleksimoodustaja osas, esinevad praktiliselt ainult liitiumil. Leelismetallid esinevad paljude maarjete koostises, nagu



Metalset naatriumi ja kaaliumi toodetakse nende sulatatud ühendite elektrolüüsil.

## K a t s e d

### 1. Leelismetallide reaktsioon veega

Töö teostada tõmbekapis!

Portselankaussi valatakse vett  $1/3$  selle ruumalast. Pintsettidega võetakse petrooleumi alt tükk naatriumi, lõigatakse noaga tükike (mitte suurem kui  $1/4$  herneterast), puhastatakse oksiidikihist, kuivatatakse filterpaberiga ja visatakse vette. Käega ei tohi naatriumi puudutada! Kui katse viiakse läbi kaaliumiga, siis tuleb silmas pidada, et kaaliumi ei tohi lõigata õhus, vaid ainult petrooleumi all!

Katset jälgitakse läbi tõmbekapi klaasi. Kirjeldada reaktsiooni. Lisada portselankaussi veidi fenoolftaleiini.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Kui takistada soojust hajumist, siis toimub nii tugev kuumenemine, et eralduv vesinik plahvatab põlema.

Vee peale visatakse tükike filterpaberit ja selle peale langeb väike tükike naatriumi. Viimane süttib ja põleb kollase leegiga.

Tuleb tingimata silmas pidada, et reaktsiooni lõpu eel põlev kerake purskub tavaliselt laiali. Seetõttu tuleb tingimata tõmbekapi luugid kinni tõmmata.

### 2. Leelismetallide oksiidid

Töö teostada tõmbekapis!

Tiigli kaanele asetatakse väike tükike naatriumi või kaaliumi. Tiigli kaant kuumutatakse põletiga. Kui metall on sulanud, süüdatakse ta põleti leegi abil. Kui kogu metall on põlenud, siis see jahutatakse ja jääk lahustatakse  $1 - 2 \text{ cm}^3$  destilleeritud vees. Seejuures peab olema väga ettevaatlik, sest osa metalli võis jääda oksüdeerumata. Saadud lahusele

lisatakse lahjendatud väävelhappega hapustatud kaaliumjodidilahust ja 1 - 2 tilka tärkliselahust. Milline ühend moodustub naatriumi ja kaaliumi põlemisel õhus?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 3. Naatriumperoksiidi omadused

Vähesele hulgale naatriumperoksiidile klaasplaadil lisatakse 1 - 2 tilka destilleeritud vett ja segatakse klaaspulgaga. Lisada lahusele tilk fenoolftaleiini. Milline on reaktsiooni keskkond?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 4. Kaaliumhüdroksiidi valmistamine

Väikeses keeduklaasis 10 ml<sup>3</sup> vees lahustatakse 5 g kaaliumkarbonaati. Lahust kuumutatakse keemiseni ning sellesse lisatakse portsjonite kaupa pidevalt segades 4 - 5 g hästi peenestatud kustutatud lupja. Saadud lahust keedetakse reaktsiooni lõppemiseni. Kuidas seda kindlaks teha? Lahuse ruumala peab olema keetmise ajal muutumatu, seepärast lisatakse vajaduse korral vett juurde. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Pärast reaktsiooni lõppu lastakse tükk aega seista ning siis eraldatakse lahus sademest tsentrifuugimisel. Mõõdetakse lahuse ruumala. Lahus valatakse 100-ml mõõtkolbi, täidetakse destilleeritud veega kriipsuni ning määratakse KOH kontsentratsioon tiitrimisel 1 M vesinikkloriidhappega fenoolftaleiini juuresolekul.

Arvutada KOH saagise protsent.

### 5. Sooda valmistamine

15 g naatriumkloriidi lahustatakse 50 ml<sup>3</sup> vees. Saadud lahusele lisatakse võimalikult väheses vees lahustatud 13 g ammoniumkarbonaati. Segu valatakse korgiga suletavasse kolbi, kuhu juhitakse tugev süsinikdioksiidi vool. Mõne aja möö-

dumisel (umbes 15 minutit) muutub vedelik häguseks ning seejärel eraldub  $\text{NaHCO}_3$  sade.

Sade filtreeritakse Büchneri lehtril, pestakse filtril külma veega. Nüüd viiakse sade varem kaalutud portselankaussi ja kuumutatakse konstantse kaaluni.

Sade kaaluda, arvutada saagise protsent ning kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 6. Leelismetallide leekreaktsioonid

Vesinikkloriidhappes pestud ja põletati leegis kuumutatud plaatina- või kroomnikkeltraadi silmusesse asetatakse liitiumi soola kristallike. Nüüd viiakse kristallike põletati leeki. Teha analoogiline katse algul kaaliumi ja lõpuks naatriumi soolaga. Vahepeal puhastatakse traat uuesti. Millise värvusega on põletati leek?

## 7. Väkelahustuvad naatriumi ja kaaliumi soolad

A. 1 - 2 tilgale naatriumi soola neutraalsele lahusele lisatakse 1 - 2 tilka kaaliumvesinikdiantimonaadi ( $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ )-lahust. Kui sadet kohe ei teki, siis hõõruda klaasplaati tilga kohalt klaaspulgaga. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. 1 - 2 tilgale kaaliumi soola lahusele lisada 1 - 2 tilka  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  -lahust. Millise värvusega sade moodustub?

C. 1 - 2 tilgale kaaliumi soola lahusele lisatakse 2 - 4 tilka naatriumvesiniktartraadilahust. Kui sadet kohe ei teki, siis hõõruda klaasplaati tilga kohalt klaaspulgaga. Tekib valge lahustumatu  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  sade.

R e a k t i i v i d j a t ö ö v a h e n d i d

1. Tahked ained: naatrium.

Lahused: fenoolftaleiin.

Töövahendid: pintsetid, nuga, portselankauss.



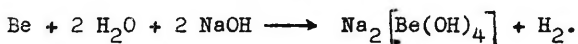
2. Tahked ained: naatrium, kaalium.  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M), KI, tärklis.  
Töövahendid: pintsetid, portselantiigli kaas.
3. Tahked ained:  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .
4. Tahked ained:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .  
Lahused: HCl (1 M), fenoolftaleiin.  
Töövahendid: bürett, pipett ( $15 \text{ cm}^3$ ),  $100 \text{ cm}^3$  mõõtkolb.
5. Tahked ained: NaCl,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .  
Töövahendid: Kippi aparaat  $\text{CO}_2$  saamiseks, Büchneri lehter ja imipudel.
6. Tahked ained: LiCl, KCl, NaCl.  
Töövahendid: plaatina- või kroomnikkeltraadist silmus.
7. Lahused: NaCl, KCl,  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

## II. BERÜLLIUM JA MAGNEESIUM

Berüllium (Be) ja magneesium (Mg) on perioodilisuse süsteemi II rühma s-elementid. Berülliumi elektroniline valem on  $1s^2 2s^2$ , magneesiumil  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . Berülliumil on suur sarnasus naaberrühma elemendi alumiiniumiga (diagonaalne sarnasus). Ta on amfoteerne element. Berülliumi kovalents on kõigis püsivates ühendites neli. Oksüdatsiooniaste on II.

Berülliumi ja magneesiumi leidub looduses ainult ühenditena. Tähtsamaks berülliumi mineraaliks on berüll. Berüllil lisanditega värvunud vormid (roheline - smaragd, sinine - akvamariin jt.) on vääriskivid. Magneesium on üldjoontes berülliumiga sarnane. Erinevus seisneb selles, et magneesiumil on olemas ka d-orbitaalid ning talle on iseloomulik  $sp^3d^2$ -hübriidisatsioon. Seetõttu on berülliumi ja magneesiumi

samatüübiliste ühendite struktuur oluliselt erinev. Looduses leidub magneesiumi silikaatsete ja karbonaatsete mineraalide koostises, nagu dolomiit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), magnesiit ( $\text{MgCO}_3$ ) jt. Berüllium on üsna kõva ja rabe metall, mis õhus kattub oksüdatsiooniproduktide kihiga. See kiht vähendab metalli keemilist aktiivsust. Berüllium ei tõrju veest vesinikku välja ka kõrgemal temperatuuril. Tema kuumutamisel tekib oksiid. Leelistes ja hapetes lahustub ta analoogiliselt alumiiniumiga:



Külm kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhape passiveerib metalli.

Tähtsaim berülliumi sool on sulfaat.

Berülliumi kasutatakse aatomireaktorites neutronite aeglustajana ning metallurgias legeeriva lisandina sulamites. Berülliumi lisandid suurendavad terase korrosioonikindlust, kõvadust ja vastupidavust

Magneesium on üsna aktiivne metall, reageerib kergesti halogeenidega, kuumutamisel põleb õhus ning oksüdeerub vääveli ja lämmastiku toimel. Hapetega reageerib magneesium energiliselt (v.a. vesinikfluoriidhape ja fosforhape), leelistega aga praktiliselt ei reageeri.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  on aluselistel omadustega. Kuid lahustub mõningates ammooniumi soolades.



Reaktsiooni kulgemist paremale tingib vähedissotsieeruva  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  teke.

Magneesiumi tähtsaimaks ühendiks on oksiid  $\text{MgO}$  - valge pulbriline sine, mis sulab temperatuuril  $2642^\circ\text{C}$ . Kasutatakse tulekindla vooderdise valmistamisel.  $\text{MgO}$  on lähteaineks enamiku magneesiumi ühendite tootmisel. Enamik magneesiumi sooladest on vees hästi lahustuvad, v.a. fluoriid, fosfaat jt.).  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  nimetatakse mõrusoolaks, mida meditsiinis kasutatakse lahtistina.

Magneesiumil on võrdlemisi tugev kompleksmoodustamise võime.

## K a t s e d

### 1. Berülliumhüdroksiidi saamine ja omadused

Klaasplaadile kantakse 1 - 2 tilka berülliumi soola lahust ning lisatakse NaOH-lahust kuni sademe tekkimiseni. Seejärel lisatakse lahjendatud vesinikkloriidhapet.

Tehakse teine, analoogiline katse, toimides saadud sademele leelise liiaga.

Millised on tulemused? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 2. Berülliumhüdroksiidkarbonaadi valmistamine

1 tilgale berülliumsulfaadilahusele lisatakse tilkhaaval ammoniumkarbonaadi küllastatud lahust. Selgitada sademe teket ja selle lahustumist reaktiivi liias. Keeta saadud lahust. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 3. Berülliumoksiidetanaat

Kaalutakse 0,02 g berülliumhüdroksiidkarbonaati ning asetatakse see portselankaussi, mis asub keeval veevannil. Nüüd lisatakse tilkhaaval kontsentreeritud etaanhapet seni, kuni eraldub veel süsinikdioksiidi. Portselankaussi jahutatakse lumega. Milline aine tekkis? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Saadud berülliumoksiidetanaadi kristallid asetada katseklaasi ja kuumutada. Mis toimub?

### 4. Metalse magneesiumi omadused

A. Katseklaasis lisatakse 6 - 7 tilgale destilleeritud veele väike tükike magneesiumi. Katseklaasi kuumutada. Mis toimub? Saadud lahusele lisada tilk fenoolftaleiini. Milline on keskkonna reaktsioon? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. Väikesele magneesiumitükikesele valatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> lahjendatud vesinikkloriidhapet. Samal viisil uurida magneesiumi suhtumist lahjendatud väävel- ning lämmastikhappesse. Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 5. Magneesiumhüdroksiidi saamine ja omadused

Võtta klaasplaat, millele kanda 2 tilka  $MgSO_4$ -lahust kolmele erinevale kohale ja lisada

esimesele ja teisele tilgale 1 tilk destilleeritud vett, kolmandale tilgale 1 tilk ammooniumkloriidilahust. Seejärel lisada esimesele tilgale 2 tilka naatriumhüdroksiidilahust, teisele ja kolmandale tilgale 2 tilka ammoniaagi vesilahust.

Selgitada katset. Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 6. Magneesiumoksiidi saamine ja omadused

Katseklaasis kuumutatakse väikest magneesiumkarbonaadtükikest kuni selle täieliku lagunemiseni. Kuidas viimast kindlaks teha? Milline aine tekkis?

Saadud aine töödeldakse väheste hulga destilleeritud vee-ga. Fenoolftaleiini abil määrata kindlaks keskkonna reaktsioon.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 7. Magneesiumkloriid-6-vee valmistamine

Katseklaasis lisatakse väikesele hulgale magneesiumoksiidile mõni tilk destilleeritud vett (kuni  $MgO$  on märjastatud) ja lahjendatud vesinikkloriidhapet (1:1) tahke aine lahustumiseni. Kui lahus on läbipaistmatu, siis tsentrifuugitakse. Lahust aurustatakse veevannil poole ruumalani ning jahutatakse jää ja lume segus. Saadud  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  kristallid eraldatakse.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 8. Magneesiumkloriid-6-vee termiline lagunemine

Paigutada mõned  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kristallid portselantiiglisse ja kuumutada tiiglit põleti leegil, hoides tiigli kohal veega niisutatud lakmuspaberit. Kuidas muutub lakmuse värvus? Anda seletus.

Jääki kuumutada tiiglis, kuni lõpeb aurude eraldumine. Peale jahtumist lisada neutraalset lakmuselahust.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid, arvestades, et lõpuks moodustub  $\text{Mg}_2\text{OCl}_2$ .

### 9. Magneesiumhüdroksoidkarbonaadi moodustumine

2 tilgale magneesiumsulfaadilahusele klaasplaadil lisada tilkhaaval naatriumkarbonaadilahust, kuni sadet enam ei teki.

Milline aine moodustus? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Lisada klaasplaadil olevale tilgale ammooniumkloriidilahust.

Seletada sademe lahustumise põhjused.

### 10. Magneesiumvesinikkarbonaadi tekkimine

2 - 3 tilgale tugevasti lahjendatud magneesiumsulfaadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka naatriumkarbonaadilahust. Moodustuvat sademega lahust küllastatakse süsinikdioksiidiga. Sade lahustub ja moodustub magneesiumvesinikkarbonaat.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 11. $\text{Mg}^{2+}$ tõestamine

2 tilgale magneesiumsulfaadilahusele lisatakse 2 tilka 1 M ammoniaakhüdreaadilahust ning 6 - 8 tilka ammooniumkloriidilahust. Tekkinud lahusele lisatakse 1 - 2 tilka naatriumvesinikfosfaadilahust. Sadestub kristalne  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Seda reaktsiooni kasutatakse analüütilises keemias  $\text{Mg}^{2+}$  tõestamiseks.

## 12. Magneesiumi soolade hüdroolüüs

Määrata lakmuspaberiga magneesiumkloriidi- ja magneesiumsulfaadilahuste reaktsioon.

Kirjutada hüdroolüüsireaktsiooni võrrandid.

A k t i i v i d j a t ö ö v a h e n d i d

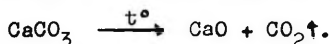
1. Lahused:  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  (2 M).
2. Lahused:  $\text{BeSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (küllastatud lahus).
3. Tahked ained:  $\text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ .  
Töövahendid: veevann, väike portselankauss või tiigel.
4. Tahked ained: magneesium (tükikesed).  
Lahused: fenoolftaleiin,  $\text{HCl}$  (2 M),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M),  $\text{HNO}_3$  (2 M).
5. Lahused:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (25 %),  $\text{NaOH}$  (lahjendatud).
6. Tahked ained:  $\text{MgCO}_3$ .  
Lahused: fenoolftaleiin.
7. Tahked ained:  $\text{MgO}$ .  
Lahused:  $\text{HCl}$  (1 : 1).  
Töövahendid: tsentrifuug, veevann.
8. Tahked ained:  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  
Lahused: lakmuslahus.  
Töövahendid: väike portselantiigel.
9. Lahused:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
10. Lahused:  $\text{MgSO}_4$  (tugevasti lahjendatud).  
Töövahendid: Kippi aparaat  $\text{CO}_2$  saamiseks.
11. Lahused:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1 M),  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .
12. Lahused:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ .

### III. KALTSIUMI ALARÜHMA ELEMENDID

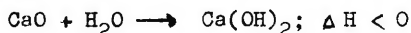
Kaltsiumi alarühma kuuluvad s-elementid kaltsium (Ca), strontsium (Sr), baarium (Ba) ja radium (Ra), mis on omavahel täielikult elektronanalooigid ( $ns^2$ ).

Looduses leiduvad ühenditena, peamiselt raskesti lahustuvate karbonaatide ja sulfaatidena:  $\text{CaCO}_3$  (kaltsiit),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (kips),  $\text{SrCO}_3$  (strontsianiit),  $\text{SrSO}_4$  (tselestiin),  $\text{BaCO}_3$  (viteriit) ja  $\text{BaSO}_4$  (barüüt). Suurem osa magneesiumi aga on silikaatide ja alumosilikaatidena kivimite koostises. Radiumi leidub uraanimaakides.

Kaltsium ja tema analoogid on hõbevalged metallid, õhus kattuvad kollaka värvusega oksüdatsiooniproduktide kihiga. Kaltsium on suhteliselt kõva, teised metallid pehmemad. Aktiivsete mittemetallidega reageerivad nimetatud elemendid juba tavalistes tingimustes. Kuumutamisel reageerivad teiste metallidega, moodustades mõnel juhul intermetalliide. Kaltsiumi tähtsamaks ühendiks onoksiid ( $\text{CaO}$ ), mida praktikas saadakse nn. lubja põletamise reaktsioonil



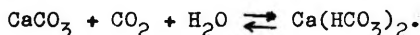
$\text{CaO}$  nimetatakse kustutatud lubjaks. Protsessi



nimetatakse lubja kustutamiseks.

$\text{CaO}$  ja  $\text{Ca(OH)}_2$  on valge värvusega vees halvasti lahustuvad aluseliste omadustega ühendid. Veevaba  $\text{CaCl}_2$  kasutatakse tema hügroσκοopsuse tõttu vett siduva ainena, kaltsiumnitraati kasutatakse väetisena.

$\text{CaCO}_3$  on vees praktiliselt lahustumatu,  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  aga hästi lahustuv. Viimane tekib vees lahustunud süsinikoksiidi ja normaalse karbonaadi vahelise reaktsiooni tulemusena:



Reaktsioon on pöörduv, kuumutamisel kulgeb vasakule. Tavaliselt sisaldub leelismuldmetallide vesinikkarbonaatidest loo-

duslikes vetes  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , põhjustades vee nn. mööduvat ehk karbonaatset karedust.

Kipsi ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) kasutatakse ehitustegevuses. Hüdroksiidide aluselised omadused kasvavad reas  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  -  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  -  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Samas suunas suureneb hüdroksiidide (aga samuti fluoriidide ja oksalaatide) lahustuvus. Sulfaatide lahustuvus väheneb baariumi suunas.

Teatud tähtsus on baariumperoksiidil, mida kasutatakse oksüdeerijana ja vesinikperoksiidi saamisel.

## K a t s e d

### 1. Kaltsiumoksiidi saamine ja omadused

#### A. Katse teostada tõmbekapis!

Väikeses portselantiiglis kuumutatakse veidi baariumnitraati, algul ettevaatlikult, hiljem tugevasti. Kui soola lagunemine on lõppenud, siis lastakse tiiglit eksikaatoris jahtuda. Osale saadud baariumoksiidist lisatakse veidi destilleeritud vett. Milline aine tekib? Milline on keskkonna reaktsioon? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

B. Portselanlaevukeses kaalutakse 0,1 g baariumoksiidi. Laevuke asetatakse portselantorusse, millesse juhitakse kuiva hapnikku. Samasegset kuumutatakse toru elektriühjus temperatuuril  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ühe tunni vältel. Siis jahutatakse seadeldist hapnikuvoolum. Milline ühend tekkis? Hapnikku saadakse kas balloonist või kaaliumpermanganaadi lagunemisel. Kuivatamiseks juhitakse hapnik läbi kahe kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudeli.

C. Vähestele hulgale baariumperoksiidile katseklassis lisatakse 6 - 8 tilka 2 M vesinikkloriidhapet ning segatakse klaaspulgaga. Tõestada, et reaktsiooni tulemusena tekkis vesinikperoksiid. Kuidas seda teha?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.



### 3. Leelismuldmetallide sulfaatide lahustuvuse võrdlus

Klaasplaadil olevale 1 tilgale kaltsiumkloriidi-, strontsiumkloriidi- ja baariumkloriidilahusele lisatakse 1 tilk kaltsiumsulfaadi küllastatud lahust. Esimeses katseklaasis jääb lahus läbipaistvaks, teises tekib hägu mõne aja möödudes, kolmandas kohe.

Selgitada nähtust ja kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 4. Kaltsiumi soolade lahustuvuse võrdlus

1 cm<sup>3</sup>-le kaltsiumkloriidilahusele lisatakse tilkhaaval ammooniumsulfaadilahust, kuni sadet enam ei teki. Lahus eraldatakse sademest tsentrifuugimisel. Nüüd lisatakse lahusele 1 - 2 tilka diammooniummetaandiasidilahust. Mis toimub? Selgitada nähtust ja kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 5. Lahustumise takistamine

Herneterasuurusele marmoritükikesele lisatakse 1 cm<sup>3</sup> etaanhapet (2 M). Teostatakse sama katse, kuid etaanhappe asemel kasutatakse 1 M väävelhapet.

Milline erinevus ilmneb?

### 6. Kaltsiumkloriid-6-vee valmistamine

50 - 60 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud vesinikkloriidhapet (mille kontsentratsioon on eelnevalt määratud) lahjendatakse keeduklaasis võrdse ruumala veega. Arvutada vajalik marmori hulk, mis on vajalik vesinikkloriidhappega reageerimiseks.

Marmor lisatakse vähehaaval happesse. Kui kogu marmor on reageerinud, siis proovitakse keskkonna reaktsiooni lakmuse suhtes. Happelise reaktsiooni puhul lisatakse veel marmorit, kuni lahus muutub neutraalseks. Lahus filtreeritakse ja aurustatakse, kuni selle keemistemperatuur tõuseb 128 - 129 °C-ni. Sel temperatuuril keeb lahus, mis sisaldab peamiselt  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Lahus jäetakse seisma. Kristallid eraldatakse emalahusest ja kuivatatakse filterpaberi abil. Teostada järgmised katsed:

a) umbes 5 g soola lahustada 2 cm<sup>3</sup>-s destilleeritud vees. Milline soojustefekt esineb?

b) veidi soola kuumutada tiiglikaanel veevaba CaCl<sub>2</sub> saamiseks. Pärast jahtumist lisada soolale veidi destilleeritud vett. Milline soojustefekt nüüd esineb?

## 7. Kipsi tekkimine

1 - 2 cm<sup>3</sup> toatemperatuuril küllastatud kaltsiumkloriidi lahusele lisatakse võrdne ruumala väävelhapet (50 %).

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 8. Baariumkloriidi saamine baariumsulfaadist

Uhmris peenestatakse eraldi 10 g tehnilist baariumsulfaati ja 4 g puidusütt. Baariumsulfaat ja süsi segatakse. Segu viiakse portselantiiglisse ning selle pinnale puistatakse söepulbrit. Tiigel suletakse kaanega ja kuumutatakse muhvelahjus või puhkpõletil 1 - 1,5 tundi punase hõõge juures.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Pärast jahtumist peenestatakse tiigli sisu portselanuhmris. Segule lisatakse vett vedela pasta moodustumiseni.

Portselanakaussi valatakse 20 cm<sup>3</sup> vett, lisatakse 6 cm<sup>3</sup> 30%-list vesinikkloriidhapet ning kuumutatakse keemiseni.

Vähehaaval valatakse pastat valmistatud happesse, keetes lahust tõmbekapis divesiniksulfiidi kõrvaldamiseks. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Kui lõpeb H<sub>2</sub>S eraldumine, siis proovitakse lahust lakmusega. Lahuse reaktsioon peab olema leeliseline, et baariumsulfaadis lisandina esinevad rasked metallid sadestuksid.

Vedelik filtreeritakse kuumalt läbi kurdifiltri. Filtraat neutraliseeritakse vesinikkloriidhappega ja aurustatakse seni, kuni võetud proov (klaaspulgaga uuriklaasile) kristal-

liseerub; siis jäetakse lahus kristalliseeruma. Kristallid eraldatakse ja kuivatatakse filterpaberi vahel. Vaadelda tekkinud kristalle mikroskoobis. Teha reaktsioonid  $\text{Ba}^{2+}$  ja  $\text{Cl}^-$ -ioonidele.

## 9. Magnesiaaltsement

Portselantiiglis lisatakse kaltsiumkloriid-6-vesi lahusele magneesiumoksiidi. Ained võtta sellises vahekorras, et 1 kaaluosa veevaba kaltsiumkloriidi kohta tuleks 2 kaaluosa magneesiumoksiidi. Saadud taignataoline mass viiakse tiiglikaanele ja jäetakse seisma järgmise praktikumini.

Mis toimub? Milline on saadud ühendi koostis?

## 10. Leelismuldmetallide leekreaktsioonid

Vesinikkloriidhappes pestud plaatina või kroomnikkeltraadi silmusesse asetada leelismuldmetalli soola kristallike ja viia põleti leeki. Millise värvusega leegi annavad leelismuldmetallid?

R e a k t i i v i d   j a   t ö ö v a h e n d i d

1. Tahked ained: marmor.

Lahused: fenoolftaleiin.

Töövahendid: väike portselantiigel, muhvellahi, eksikaator.

2. Tahked ained:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{BaO}_2$ .

Lahused: fenoolftaleiin,  $\text{HCl}$  (2 M),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M), KJ.

Töövahendid: väike portselantiigel, portselanlaevuke, portselantor, toruahi.

3. Lahused:  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  (küllastatud lahus).

4. Lahused:  $\text{CaCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

5. Tahked ained: marmor.

Lahused:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2 M),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (1 M).

6. Tahked ained: marmor.  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.).  
Töövahendid: areomeeter.
7. Lahused:  $\text{CaCl}_2$  (küllastatud lahus),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 %).
8. Tahked ained:  $\text{BaSO}_4$  (tehniline), puidusüsi.  
Lahused:  $\text{HCl}$  (30 % ja 2 M),  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
Töövahendid: uhmer ja uhmrinui, portselantiigel kaanega, muhvelahi või puhkpõletid, mikroskoop, uuri-  
klaas.
9. Tahked ained:  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  
Töövahendid: kaanega portselantiigel.
10. Tahked ained:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.).  
Töövahendid: plaatina- või kroomnikkeltraadist silmused.

#### IV. ALUMINIUM

Alumiinium ( $\text{Al}$ ) kuulub perioodilisuse süsteemi III rühma, ta on nagu boorgi p-element  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ . Alumiiniumi ja boori sama valentselektronide arv määrab ka nende elementide sarnasuse. Eelviimase energianivoo ehituse ja aatomraadiuste erinevus, eriti aga vabade 3-d - orbitaalide olemasolu alumiiniumil põhjustavad ka olulisi erinevusi. Alumiiniumi tüüpiline oksüdatsiooniaste on III, kuid on tuntud ka ühendid, milles  $\text{Al}$  oksüdatsiooniaste on II ja I. Alumiinium on tüüpiline amfoteerne element. Enamikus ühendites on alumiiniumi aatom  $sp^3$ - või  $sp^3d^2$ -hübriidses olekus.

Alumiinium on looduses võrdlemisi levinud element, ta asub leviku poolest maakoores neljandal kohal. Tähtsamateks mineraalideks on korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), boksiit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ja krüoliit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Suur tähtsus on mitmesugustel alumiinilikaatidel.

Tehnikas toodetakse alumiiniumi sulatatud krüoliidis lahustatud  $\text{Al}_2\text{O}_3$  elektrolüüsil. Kuna alumiiniumi puhastamine

lisanditest on väga raske, siis tuleb lähtesained võimalikult paremini puhastada.

Alumiinium on hõbevalge metall, hea elektri- ja soojusjuht ning erakordselt plastiline. Alumiinium on keemiliselt väga aktiivne. Õhus kattub kiiresti väga õhukese oksüdatsooniproduktide kihiga, mis kaitseb metalli edasise oksüdeerumise eest. Oksiidikihist puhastatud alumiinium aga tõrjub veest välja vesiniku. Väga lahjendatud, kuid ka kontsentreeritud väävelhappe ning lämmastikhappe alumiiniumile peaaegu ei toimi.

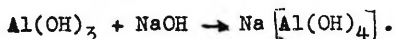
Alumiinium on püsiv etaanhappe suhtes, reageerib aga tugevate alustega.

Alumiinium on üks enamkasutatavaid metalle, millest suurem osa kulub kergete sulamite - duralumiiniumi, silumiini jt. saamiseks. Duralumiinium ei ole tugevuselt halvem terasest, kuid on viimasest umbes kolm korda kergem. Hea elektrijuhtivuse ning kerguse tõttu kasutatakse alumiiniumi ka elektrijuhtmetena.

Alumiiniumi kasutatakse ka redutseerijana teiste metallide saamisel nende oksiididest (aluminotermia).

Alumiiniumi üheks tähtsamaks ühendiks on oksiid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Oksiid esineb üheksas modifikatsioonis. Looduses esineb ta korundina. Korundi läbipaistvaid kristalle, mis lisanditest tingituna on mitmesuguse värvusega, kasutatakse kalliskividena (rubiin, safiir).

$\text{Al}_2\text{O}_3$  tekib otseselt elementidest alumiiniumi kuumutamisel, on valge värvusega, vees praktiliselt lahustumatu ning keemiliselt võrdlemisi vastupidav. Hüdroksiid saadakse kaudselt, ning see on amfoteerne:



Happelisele funktsioonile vastavaid soolasid nimetatakse alumiinaatideks.

Alumiinium moodustab maarjettüüpi kaksiksooli nagu  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .

Veevaba  $\text{AlCl}_3$  kasutatakse laialdaselt orgaanilises keemias katalüsaatorina.

## K a t s e d

### 1. Õhu ja vee mõju alumiiniumile

Kaks  $1\text{ cm}^2$  suurust alumiiniumplekitükikest puhastatakse liivapaberil abil oksiidikihihist ning keetmisel etanoolis rasvast. Plaadid asetatakse portselankaussi ja nendele tilgutatakse 2 - 3 tilka elavhõbe(II)nitraadilahust. 3 - 4 minuti möödumisel pestakse plaate veega. Üks neist jäetakse õhu käes seisma, kuna teine asetatakse destilleeritud vette.

Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 2. Alumiiniumi reaktsioonid hapetega

Väikesele alumiiniumitükikesele lisatakse  $1\text{ cm}^3$  lahjendatud vesinikkloriidhapet. Teostada analoogiline katse, kuid lahjendatud vesinikkloriidhappe asemel kasutada kontsentreeritud hapet.

Samal viisil uurida alumiiniumi suhtumist väävel- ning lämmastikhappesse. Kui reaktsioon külmalt ei toimu, siis kuumutada.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 3. Alumiiniumi reaktsioon leelise

Väikesele alumiiniumitükikesele lisatakse  $1\text{ cm}^3$  2 N ~~naatrium~~riiumhüdrosiidilahust.

Milline gaas eraldub? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 4. Aluminotermia

Töö teostada tömbekapis!

Valmistatakse segu 12 g tugevasti kuumutatud raud(III)-oksiidist ja 4 g alumiiniumipulbrist. Kuiva šamott-tiigli põhjale (vt. joonis 1) raputatakse 2 g kaltsiumfluoriidi ja seejärel reaktsioonisegu, mis uhmrima abil kõvasti kinni

tambitakse. Keskele tehakse katseklaasi abil süvend. Süvendisse asetatakse magneesiumlindi tükike, mis on eelnevalt oksiidikihist liivapaberi abil puhastatud. Pärast seda lisatakse süütesegu, mis koosneb 4,5 g baariumperoksiidist ja 1 g magneesiumipulbrist. Süütesegu segamisel tuleb olla äärmiselt ettevaatlik ning teha seda paberil puupilpaga. Tiigel asetatakse liivavanni nii, et umbes pool tiiglist oleks liiva sees. Magneesiumlint süüdatakse pika põleva pirruga. Toimub tormiline reaktsioon silnipimestava leegiga. Otseselt leeki mitte vaadata!

Tiigli lähedusest eemaldada kergesti süttivad ained ja kergesti purunevad esemed. Silmade kaitseks tuleb tingimata kasutada kaitseprille. Kui süütamine kohe ei õnnestu, siis lisatakse juurde süütesegu ja operatsiooni korratakse.

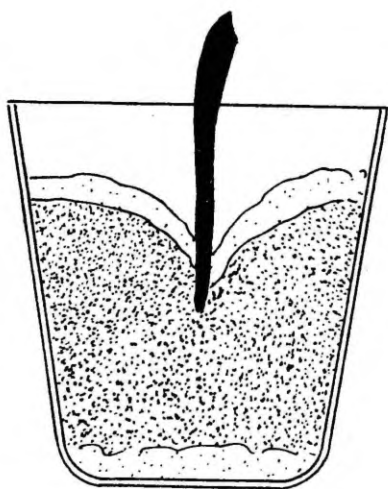
Pärast jahtumist purustatakse tiigel, eraldatakse metallkoorik.

#### 5. Alumiiniumhüdrokxiidi saamine ja omadused

Kahele erinevale tilgale kaaliumalumiiniummaarmajalahusele klaasplaadil lisatakse kummalegi naatriumhüdrokxiidilahust (2 M), kuni enam sadet ei moodustu. Ühele tilgale lisatakse 1 - 2 tilka 2 M vesinikkloriidhapet, teisele 1 - 2 tilka 2 M naatriumhüdrokxiidilahust. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrandid. Millised järeldused võib teha alumiiniumhüdrokxiidi omaduste kohta?

#### 6. Kaaliumalumiiniummaarmaja saamine

Klaasplaadile asetatakse üks tilk alumiiniumsulfaadilahust ja lisatakse sellele mõni kaaliumsulfaadi kristallike. Mõne minuti möödudes segada klaaspulgaga ja viia üks tilk lahust mikroskoobi alusklaasile. Vaadelda saadud kristalle.



Joonis 1.



## 7. Alumiiniumsulfiidi valmistamine

Töö teostada tömbekapis!

Valmistatakse segu väävlist ja alumiiniumipulbrist. Võtta 2 g väävlit ning arvutada vajalik alumiiniumi hulk. Pärast hoolikat segamist asetatakse segu raudtiiglisse ja süüdatakse magneesiumlindi abil. Raudtiigel asub liivavannis. Kui reaktsioon algab, siis suletakse tiigel kaanega.

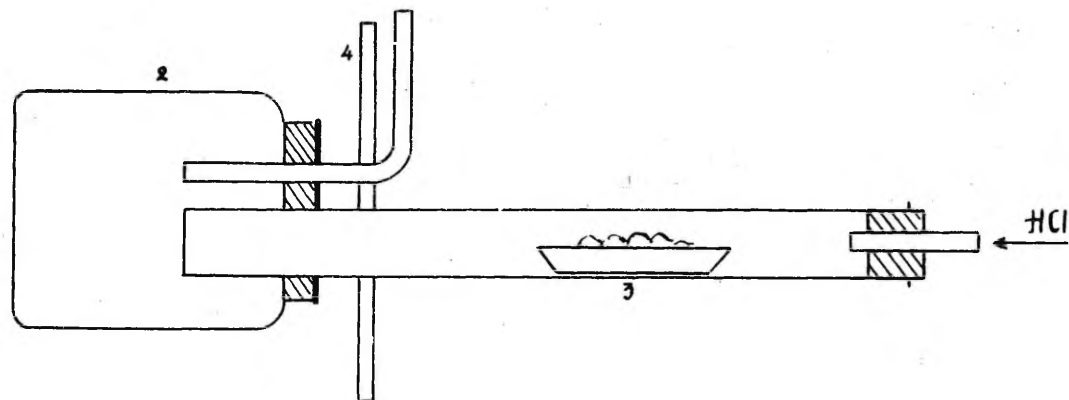
Pärast jahtumist viiakse osa saadud ainet kuuma vette. Milline gaas eraldub? Kirjutada  $\text{Al}_2\text{S}_3$  hüdroolüüsireaktsiooni võrrand.

## 8. Veevaba alumiiniumkloriidi saamine

Töö teostada tömbekapis!

Aparatuur (vt. joonis 2) koosneb kloorvesiniku saamise seadisest, kahest pesupudelist (kontsentreeritud väävelhapp-  
pega) gaasi kuivatamiseks, reaktsioonitorust (1) (kvartsist või portselanist) ning vastuvõtjast (2). Vastuvõtjaks on laia kaelaga pudel, mis on otseselt ühendatud reaktsioonitoruga. Läbi korgi on asetatud veel klaastoru, kust väljuvad reageerimata gaasid. Reaktsioonitorus asub portselanlaevuke (3), milles on 1 - 2 g väikesi alumiiniumitükikesi. Vastuvõtja ette on asetatud asbestpapi tükike. Kloorvesiniku vool juhitakse reaktsioonitorusse. Samal ajal kuumutatakse reaktsioonitoru 600 - 800 °-ni toruahjus või põletitega. Tekib veevaba alumiiniumkloriid, mis sublimeerub ja sadestub vastuvõtja seintele. Kui reaktsioon on lõppenud, juhitakse kloorvesiniku asemel läbi kuiva õhku. Jahtunud aparatuur võetakse kiiresti lahti, vastuvõtja suletakse tihedalt korgiga.

Torusse jäänud aine viiakse kuiva portselankaussi. Teha kindlaks, kas veevaba  $\text{AlCl}_3$  lahustub vees ja etanoolis.



Joonis 2.

## 9. Alumiiniumbromiidi valmistamine

Töö teostada tömbekapis!

Tööks kasutatakse joonisel 3 näidatud aparatuuri. Väiksesse tilklehtrisse (3) valatakse 10 - 12 cm<sup>3</sup> broomi. Veevannile (5) asetatud Würtzi kolvi (2) külgtoru on ühendatud reaktsiooninõuga (1). Viimasesse asetatakse 2 - 3 g alumiiniumilaaste, mis on eelnevalt bensooliga rasvast puhastatud. Reaktsiooninõu ühendatakse vastuvõtjaga (4), milleks on ümarkolb või laia kaelaga pudel. Vastuvõtja teine toru on ühendatud kaltsiumkloriiditorukesega (6), et vältida niiskuse tungimist aparatuuri. Kasutatakse kummikorke, mis on mähitud alumiiniumpaberisse.

Broomi lisatakse tilkhaaval, samaaegselt kuumutatakse veevanni vett keemiseni. Reaktsioonitoru kuumutatakse 350 - 400 °-ni. Et tekkiv aine ei ummistaks toru, tuleb seda ühtlaselt kuumutada.

Alumiiniumbromiidi puhastatakse destilleerimise teel. Kuna  $\text{AlBr}_3$  on hügrokoopne, siis tuleb seda hoida hästi suletud nõus.

Kirjutada reaktsiooni võrrand. Kaaluda aine ning arvutada saagise protsent.

R e a k t i i v i d   j a   t ö ö v a h e n d i d

1. Tahked ained: alumiiniumplekk.

Lahused:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96 %),  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

Töövahendid: liivapaber, portselankauss, katteklaas.

2. Tahked ained: alumiinium (graanulid).

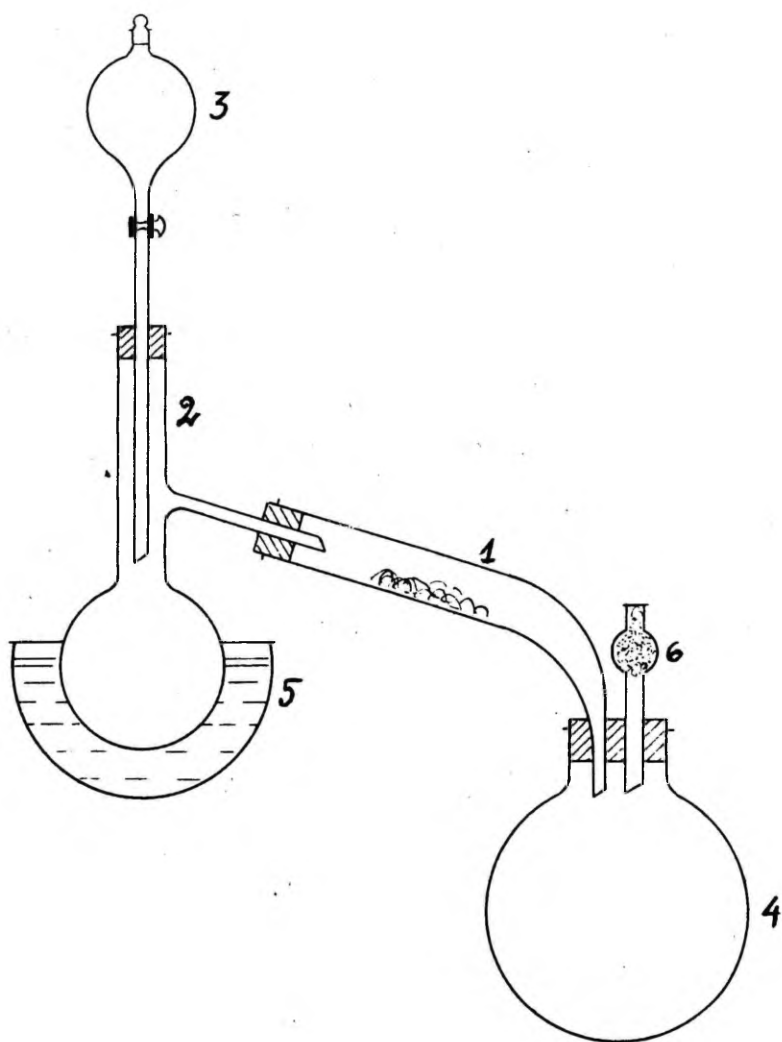
Lahused:  $\text{HCl}$  (2 M ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M ja konts.),  
 $\text{HNO}_3$  (2 M ja konts.).

3. Tahked ained: alumiinium (graanulid).

Lahused:  $\text{NaOH}$  (2 M).

4. Tahked ained:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , alumiiniumipulber,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ , magneesiumipulber, amgneesiumlint.

Töövahendid: puhkpõleti, šamott-tiigel, uhmrinui, liivapaber, liivavann, puupirrud, kaitseprillid.



Joonis 3.

5. Lahused:  $KAl(SO_4)_2$ , NaOH (2 M), HCl (2 M).
6. Tahked ained:  $K_2SO_4$ .  
Lahused:  $Al_2(SO_4)_3$ .  
Töövahendid: mikroskoop, klaasplaat.
7. Tahked ained: väävel, alumiiniumipulber, magneesiumlint.  
Töövahendid: raudtiigel, liivapaber, liivavann.
8. Tahked ained: NaCl, alumiiniumitükikesed.  
Lahused: tilklehter, Würtzi kolb, 2 pesupudelit konts. väävelhappega, kvarts- või portselantoru, laia kaelaga pudel, portselanlaevuke, toruahi, asbestpappi.
9. Tahked ained: alumiiniumi laastud,  $CaCl_2$  (veevaba).  
Vedelikud: broom.  
Töövahendid: Würtzi kolb ( $100\text{ cm}^3$ ), tilklehter, veevann,  $CaCl_2$  toruke, ümarkolb ( $100\text{ cm}^3$ ), reaktsiooni läbiviimiseks kõver toru (vt. joonis 3).

## V. TITAAN JA VANAADIUM

Titaan (Ti), tsirkoonium (Zr), hafnium (Hf) ja kurtstaoovium (Ku) asetsevad perioodilisuse süsteemi IV rühmas. Need d-elementid on täielikud elektronanaloogid ( $ns^2(n-1)d^2$ ). Titaani leidub looduses rutiilina ( $TiO_2$ ), ilmeniidina ( $FeTiO_3$ ) ja perovskiidina ( $CaTiO_3$ ). Tsirkoonium ja hafnium on hajutatud elementid. Kõige iseloomulikum oksüdatsioonias- te titaanil ja tema analoogidel on IV, kuid tuntakse ka ma- dalama oksüdatsioonias- tmega (III ja II) ühendeid. Mida ma- dalam on oksüdatsioonias- te, seda ebastabiilsem on ühend.

Titaan on raskesti sulav hõbevalge metall. Tavalisel temperatuuril on titaan õhus korrosioonikindel, mis on se- letatav tema pinnal oleva kaitsva  $TiO_2$ -kihiga.

$TiO_2$  on üks stabiilsemaid titaani ühendeid. Ta on valge pulbriline aine, ei reageeri veega, on küllaltki vastupidav hapete ja leeliste suhtes ning väga kõrge termilise vastupi- davusega. Praktikas kasutatakse seda mineraalvärvina - ti-

taanvalge - ning täiteainena plastmassides ja kummis.

Ti(IV)hüdrokksiid on muutuva koostisega ( $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) ühend. Värskest valmistatud sademed ( $\alpha$ -vorm) on reaktsioonivõimelisemad. Reageerivad hapete ja mõningal määral ka leelistega. Vananenud sademed ( $\beta$ -vorm) aga leeliste lahustega praktiliselt ei reageeri. Hapeliisele funktsioonile vastavaid sooli nimetatakse titanaatideks, näiteks  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  - naatriumtitanaat.

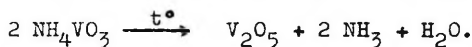
$\text{TiO}_2$  redutseerimisel vesinikuga saadakse tumelilla  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .  $\text{TiCl}_4$  on värvuseta vedelik, hüdroliüsub kergesti juba õhuniiskuse toimel.

Vanaadium koos teiste d-elementide, nioobiumi ja tantaaliga, moodustavad V rühma kõrvalalarühma elementide perioodilisuse süsteemis. Lantanoidse kokkusurumise (kontraktsiooni) tõttu on Nb ja Ta aatomi ning iooni raadiused praktiliselt ühesugused, mistõttu nad on omadustelt lähedasemad teineteisele kui vanaadiumile. Ühendites on vanaadiumi oksüdatsiooniaste V, IV, III ja II. Maksimaalne kovalents nagu teistelgi d-elementidel on vanaadiumil 9.

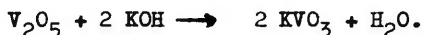
Vanaadium on looduses küllaltki levinud element, kuid esineb väga hajutatult peamiselt silikaatsetes ja sulfiidsetes maakides. Metalset vanaadiumi kasutatakse paljude sulamite koostises. Vanaadiumterased on väga vastupidavad nii mehaaniliselt kui ka keemiliselt. V(V) ühendid on peamiselt kollaka värvusega, V(IV) ühendid on sinised, V(III) ühendid rohelised ja V(II) ühendid violetised.

Tavalistes tingimustes on vanaadium keemiliselt püsiv. Külmalt reageerib ta vaid kuningveega ning kontsentreeritud vesinikfluoriidhappega, kuumutamisel ka kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhappega.

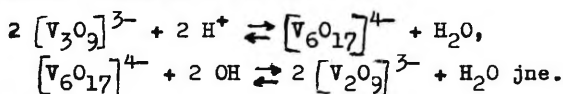
Tähtsaim oksiid on pruunikaskollane  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Ta on lähteaineks teiste vanaadiumi ühendite saamisel. Leiab kasutamist katalüsaatorina (näiteks  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tootmisel). Saadakse:



$V_2O_5$  on vees vähelahustuv, reageerib leelistega. Hapetega reageerib aga ainult kestval kuumutamisel.  $V_2O_5$  on happeline oksiid. Vanaadium moodustab rida happeid, nagu metavanaadiumhape ( $HVO_3$ ), divanaadiumhape ( $H_4V_2O_7$ ), ortovanaadiumhape ( $H_7VO_3$ ) jt. Tähtsamad on esimese happe soolad - metavanadaadid. Viimased moodustuvad reaktsioonil



Olenevalt lahuse pH-st võib esineda väga mitmesuguseid vanaadiumi ja hapnikku sisaldavaid ioone. Vesilahustes valitsevad nende vahel tasakaalud, nagu



$[V_3O_9]^{3-}$  (trivanaadiumioon) on kollase värvusega,  $[V_6O_{17}]^{4-}$  (heksavanaadiumioon) on oranž.  $VO_3^-$  on värvusetu.  $H_2O_2$  toimel vanadaatidesse saadakse oranži värvusega peroksovanaadiumhappe soolad.

$VO_2$  on sinakasmusta värvusega amfoteerne ühend. Musta värvusega  $V_2O_3$  ja  $VO$  saadakse  $V_2O_5$  redutseerimisel vesinikuga kõrgel temperatuuril.

## K a t s e d

### 1. Titaan(IV)oksiidsulfaadi valmistamine

Töö teostada tömbekapis!

Väljaarvutatud hulgaile 50%-lisele väävelhappele lisatakse tilkhaaval titaan(IV)kloriidi. Kogu aeg segatakse energiliselt. Tilgutamine reguleeritakse nii, et enne uue tilga lisamist oleks tekkinud sade täielikult lahustunud. Kui  $3/4$   $TiCl_4$  on lisatud, siis lahjendatakse tekkinud viskoosset lahust veega vahekorras 1:5 lahuse ruumalast. Edasi lisatakse ülejäänud  $TiCl_4$ .

Saadud lahus aurustatakse veevannil kuivaks. Jääk pulb-

ristatakse uhmris ja kuumutatakse kloorvesiniku eraldamiseks 80 - 100° juures 6 - 8 tunni vältel. Jahutatakse vaakumeksi-kaatoris ja kaalutakse. Arvutada saagise protsent. Millise võrrandi järgi kulgeb reaktsioon?

## 2. Titaanhappe saamine ja omadused

A. 1 - 2 tilgale  $\text{TiOSO}_4$ -lahusele klaasplaadil lisatakse mõned tilgad NaOH lahjendatud lahust. Moodustub valge mahu-kas sade. Sade jagatakse kahte ossa, ühele osale lisatakse NaOH liias, teisele osale 1 M väävelhapet.

Millised on tulemused? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

B. 3 - 5 tilgale  $\text{TiOSO}_4$ -lahusele lisatakse mõni tilk NaOH lahjendatud lahust. Tekkinud sadet koos lahusega keedet-akse ning lisatakse tilkhaaval 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -lahust.

Kas sade lahustub?

## 3. Titaan(IV)oksiidsulfaadi omadused

A. 1  $\text{cm}^3$ -le titaan(IV)oksiidsulfaadilahusele lisatakse 1  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_3\text{COONa}$ -lahust. Kuumutatakse keemiseni.

Milline aine sadenes? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. 1  $\text{cm}^3$  titaan(IV)oksiidsulfaadilahusele lisatakse 1  $\text{cm}^3$  ammooniumsulfiidilahust. Tekib valge sade.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Sade jagatakse kahte ossa erinevates katseklaasides. Ühe katseklaasi sisu keedetakse. Nüüd lisatakse mõlemasse katseklaasi 1 M väävelhapet.

Millised on tulemused? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 4. Titaani peroksoühendid

1 - 2 tilka titaan(IV)oksiidsulfaadilahust klaasplaadil hapustatakse ühe tilga lahjendatud väävelhappega ja lisatak-se 1 - 2 tilka 3%-list vesinikperoksiidi. Lahus värvub oran-žiks.

Missuguse ühendi teke põhjustab lahuse värvuse muutuse?



## 5. Titaan(IV)oksiidsoolade redutseerimine tsingiga

2 cm<sup>3</sup> titaan(IV)oksiidsulfaadilahusele lisatakse 2 - 3 tilka lahjendatud väävelhapet ja tükike tsinki. Lahuse värvus muutub violetseks. Osa violetset lahust valatakse teise katseklaasi ja loksutatakse. Lahus muutub kiiresti värvuse-  
tuks. Mispärast?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 6. Ti(IV)kloriidi valmistamine

Töö teostada tömbekapis!

Ti(IV)kloriidi saadakse Ti(IV)oksiidi kloreerimisel söe juuresolekul.

30 g TiO<sub>2</sub>, 15 g söepulbrit või tahma ja 0,05 g MnO<sub>2</sub> (katalüsaator!) segatakse veega ja 0,3 g tärgklisega pudru-  
taoliseks massiks. Sellest massist valmistatakse 3 - 5 mm diameetriga kuulikesed. Kuivatamiseks asetatakse kuulikesed portselantiiglisse, kaetakse söepulbrikihiga ja kuumutatakse puhkpõletil.

Kloreerimise aparatuur koosneb kloori saamise seadist, sellele järgnevatest kahest pesupudelist, mis on täidetud kontsentreeritud väävelhappega (gaasi kuivatamiseks!), kvartsist või raskesti sulavast klaasist kuumutamistorust ja vastuvõtjast (Würtzi kolb). Vastuvõtja asetatakse jahutussegusse. Vastuvõtja taga on kaltsiumkloriidiga täidetud toruke, kuhu asetatakse kuulikesed. Nüüd juhitakse toru süsinikdioksiidi vool. Samal ajal soojendatakse toru puhkpõletil või toruahjus. Peale seda alustatakse kloori läbijuhtimist ja jätkatakse toru kuumutamist temperatuurini 500 °C. Kui aine eraldumine on lõppenud, siis jahutatakse süsteemi süsinikdioksiidi atmosfääris. TiCl<sub>4</sub> säilitatakse klaaskorgiga pudelis. Kaaluda aine ja arvutada saagise protsent.

## 7. Vanaadium(V)oksiidi saamine ammooniumvanadaadist

Tiiglisse kaalutakse 0,1 g ammooniumvanadaati. Tiiglit kuumutatakse temperatuuril 300 - 400 °C. Jälgida ja kirjeldada reaktsiooni käiku. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 8. Naatriumvanadaadi valmistamine

Tiiglis segatakse hästi läbi 0,02 g vanaadium(V)oksiidi ja 0,1 g veevaba naatriumkarbonaati. Kuumutatakse puhkpõletil. Pärast reaktsiooni lõppu peenestatakse saum uhmris ja edasi kuumutades töödeldakse veega. Lahus aurustatakse tiiglis kristallisatsioonini alguseni. Saadud kristallid säilitatakse järgnevateks katseteks.

## 9. Vanaadium(V)ühendite redutseerimine tsingiga

Katseklaasi valatakse 2 - 3 cm<sup>3</sup> naatriumvanadaadilahust, hapustatakse lahjendatud väävelhappega. Lahusesse visatakse tükike tsinki.

Jälgida lahuse värvuse muutust. Kui tekib uus värvus, siis võetakse kaks katseklaasi ja kumbagi valatakse 3 - 5 tilka lahust. Mõlemad katseklaasid suletakse tihedalt kummikorgiga.

Ühele lahuste seeriale lisatakse mõni tilk leelise lahjendatud lahust. Uurida saadud hüdroksiidide suhtumist lahjendatud vesinikkloriidhappesse ja leelise liiasse.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

Teisele seeriale lisatakse 1 - 2 tilka kaaliumpermanganaadilahust. Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 10. Vanadaatide omadused

1 - 2 tilgale naatriumvanadaadilahusele klaasplaadil lisatakse mõni tilk lahjendatud väävelhapet. Lahus värvub rubiinpunaseks  $V_6O_{17}^{4-}$  moodustumise tõttu.

Saadud lahusele lisatakse tilkhaaval leelise lahjendatud lahust aluselise reaktsioonini. Tekib kollane värvus  $V_3O_9^{3-}$  moodustumise tõttu.

Kirjutada reaktsioonide ioonvõrrandid.

### 11. Vanaadiumi peroksüühendid

1 - 2 tilgale  $NaVO_3$ -lahusele lisatakse 1 tilk lahjendatud väävelhapet ja samuti 1 - 2 tilka 3%-list vesinikperoksiidi.

Millise värvusega ühend tekkis?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### R e a k t i i v i d j a t ö ö v a h e n d i d

1. Vedelikud:  $TiCl_4$ .

Lahused:  $H_2SO_4$  (50 %).

Töövahendid: väike tilklehter, veevann, uhmer ja uhmrinui, vaakumeksikaator, termomeeter.

2. Lahused:  $TiOSO_4$ , NaOH (lahj.),  $H_2SO_4$  (1 M).

3. Lahused:  $TiOSO_4$ ,  $CH_3COONa$ ,  $(NH_4)_2S$ ,  $H_2SO_4$  (1 M).

4. Lahused:  $TiOSO_4$ ,  $H_2SO_4$  (1 M),  $H_2O_2$  (3 %).

5. Tahked ained: Zn (tükikesed).

Lahused:  $TiOSO_4$ , HCl (2 M).

6. Tahked ained:  $TiO_2$ , söepulber või tahm,  $MnO_2$ , tärklis, NaCl (tehniline), jää.

Lahused: HCl (konts.).

Töövahendid: suurem portselantiigel, puhkpõletid, kloori saamise seadis, Kippi aparaat süsihappegaasi saamiseks, kaks kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudelit, kuumutamistoru, vastuvõtja (Würtzi kolb), kaltsiumklooriiditoruke.

7. Tahked ained:  $NH_4VO_3$ .

Töövahendid: väike portselantiigel.

8. Tahked ained:  $V_2O_5$ ,  $Na_2CO_3$  - veevaba).

Töövahendid: väike portselantiigel, puhkpõleti, uhmer, uhmrinui.

9. Tahked ained: Zn (tükikesed).

Lahused:  $NaVO_3$ ,  $H_2SO_4$  (1 M),  $HCl$  (2 M),  $NaOH$  (lahj.),  $KMnO_4$ .

Töövahendid: kummikorgid.

10. Lahused:  $NaVO_3$ ,  $H_2SO_4$  (1 M),  $NaOH$  (lahj.).

11. Lahused:  $NaVO_3$ ,  $H_2SO_4$  (1 M),  $H_2O_2$  (3 %).

## VI. KROOM

Kroom (Cr) on VI rühma d-element ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ ). Koos molübdeeni ja volframiga moodustavad kroomi alarühma. Reas Cr - Mo - W kasvab ionisatsioonipotentsiaal, s.t. tihenevad aatomite elektronkatted, eriti üleminekul volframilt molübdeeni. Volframi aatomi ja iooni raadiused on lähedased Mo omadele, mistõttu need kaks elementi on omadustelt lähedasemad teineteisele kui kroomile.

Kõik kolm elementi on metallid. Kroomi ja molübdeeni välises energianivoos on üks elektron, volframil kaks elektroni.

Kroomi ja tema analoogide maksimaalne kovalents on 9. Kroomi tähtsamad oksüdatsiooniastmed on II, III ja VI, molübdeeni ja volframil IV ja VI. Kroomil esinevad ka oksüdatsiooniastmed I, IV ja V.

Looduses leidub neid ainult ühenditena. Tuntuim kroomi mineraal on kroomrausmaak -  $Fe(CrO_2)_2$ . Kroom reageerib happega võrdlemisi kergesti, passiveerub kontsentreeritud lämmastik- ja väävelhappes.

Kroomi alarühma elementidel on kõrged sulamis- ja keemispunktid.

Et kroom on kõva ning vee ja õhu suhtes vastupidav, siis kasutatakse teda metallide katmiseks, et vältida korrosiooni. Protsess viiakse läbi elektrolüütiliselt. Kroomi kasuta-

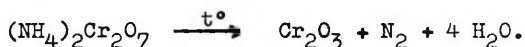
takse palju mitmesuguste sulamite koostises (kroomnikkelte-  
rased jne.).

CrO on aluselistel omadustega,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  amfoteerne,  $\text{CrO}_3$  aga happeline oksiid.

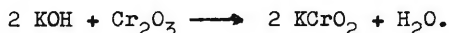
Cr(II) soolad saadakse peamiselt metalli reageerimisel lahjendatud hapetega. Need ühendid on kergesti oksüdeeruvad.

Akvokompleksid  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ning kristallhüdraadid  $\text{CrSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  ja  $\text{CrCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  on sinise värvusega.

Cr(III)oksiidi saadakse metallipulbri tugeval kuumutamisel õhus või dikroomhappe soolade termilisel lagundamisel, nagu



$\text{Cr}_2\text{O}_3$  on mitmes modifikatsioonis esinev rohelise värvusega tahke aine, mis ei reageeri ei vee, hapete ega alustega.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kokkusulatatamisel leeliste ja vastavate oksiididega tekkivad kromaadid (III):



$\text{Cr}(\text{OH})_3$  on amfoteerne ühend:

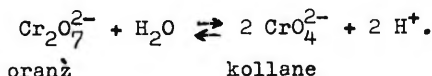


Enamik Cr(III) sooladest on vees lahustuvad. Ühendil  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  esineb hüdraatne isomeeria. Nii tuntakse

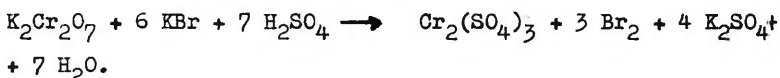
- a) tumerohelist isomeeri -  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ;
- b) helerohelist isomeeri -  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
- c) violetset isomeeri -  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

Vees lahustuv punase värvusega  $\text{CrO}_3$  on väga tugev oksüdeerija, mis veega reageerides moodustab kroom(VI)happe  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . On tuntud ka isopolühapped, nagu  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - dikroomhape. Nende hapete soolasid nimetatakse vastavalt kromaatideks(VI) ja dikromaatideks.

Vesilahustes esineb  $\text{CrO}_4^{2-}$  ja  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ioonide vahel tasakaal:



Kroom(VI) ühendid on tugevad oksüdeerijad. Näiteks:



## K a t s e d

### 1. Metalse kroomi saamine aluminotermilisel meetodil

Töö teostada tömbekapis! Silmade kaitseks tuleb tingimata kasutada kaitseprille.

10 cm kõrgusesse šamott-tiiglisse puistatakse algul 5 g kaltsiumfluoriidi. Lisatakse juurde segu, mis koosneb 17,5 g kroom(III)oksiidist, 12,5 g kaaliumdikromaadist ning 10 g alumiiniumipulbrist. Komponendid segatakse enne hoolikalt omavahel. Segu kaetakse õhukese süütesegukihi. Viimane koosneb 2,5 g alumiiniumist ja 7,5 g baariumperoksiidist. Tiigel asetatakse liivaga täidetud nõusse (näiteks liivavanni). Lähedusest tuleb eemaldada kergesti süttivad ained ja kergesti purunevad esemed (umbes poole meetri raadiuses).

Süütamiseks kasutatakse magneesiumlinti (enne oksiidikihist puhastada!) või selle puudumisel 10%-lise kaaliumnitraadilahusega immutatud ja hästi kuivatatud filterpaberist "süütenööri".

Kui süütamine kohe ei õnnestu, siis lisatakse süütesegu juurde ja korratakse operatsiooni. Kasutatavad ained peavad olema täiesti kuivad.

Reaktsioon kulgeb väga tormiliselt.

Pärast jahtumist purustatakse tiigel (tavaliselt puruneb ta reaktsiooni käigus) ja eraldatakse šlakikoorig kroommist.

## 2. Metalse kroomi omadused

Väikesele kroomitükikesele lisatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> lahjendatud vesinikkloriidhapet. Teostatakse analoogiline katse, kuid lahjendatud vesinikkloriidhappe asemel kasutatakse kontsentreeritud hapet.

Samal viisil uurida kroomi suhtumist ka väävel- ning lämmastikhappesse.

Kui reaktsioon külmalt ei toimu, siis kuumutatakse.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 3. Kroom(II) ühendite saamine ja omadused

Väikesele kroomitükikesele lisatakse 2 - 3 cm<sup>3</sup> lahjendatud vesinikkloriidhapet. Reaktsioonil tekib CrCl<sub>2</sub>. Lahus valatakse kiiresti teise katseklaasi, lisatakse leelise lahjendatud lahust esialgu tilkhaaval, pärast liias. Mis toimub?

Kas sade lahustub lahjendatud soolhappes?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 4. Kroom(III)oksiidi moodustumine

A. Väiksesse portselantiiglis kaalutakse umbes 0,1 g hästi peenestatud ja kuiva ammooniumdikromaati. Tiigel asetatakse kolmnurgale ja kuumutatakse põleti leegis. Kui algab soola lagunemine, eemaldatakse põleti. Reaktsioon kulgeb edasi reaktsioonil eralduva soojuse mõjul. Tekkinud sine kogutakse.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. Väikses portselantiiglis segatakse 0,1 g peenestatud kaaliumdikromaati 0,02 g väävliga. Seda kuumutatakse põleti leegis. Kui segu süttib, siis eemaldatakse põleti. Pärast peenestamist (uhmris) töödeldakse saadud massi veega. Mittelelahustuv osa eraldatakse tsentrifuugimisel. Kroom(III)oksiid kuivatatakse eksikaatoris kontsentreeritud väävelhappe kohal.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 5. Kroom(III)oksiidi omadused

Teha katseliselt kindlaks, kas  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reageerib a) vee-  
ga, b) happega (HCl), c) leelise (NaOH).

Kasutada teie poolt valmistatud kroom(III)oksiidi (4.  
katse).

### 6. Kroom(III)hüdroksiidi saamine ja omadused

1 - 2 cm<sup>3</sup> tugevasti lahjendatud kaaliumkroommaalarjalahu-  
sele lisatakse lahjendatud leeliselahust kuni sademe tekki-  
miseni. Millise värvusega on sade?

Edasi lisada leelist sademe lahustumiseni.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Lahust kuumutatakse keemiseni. Millised protsessid toi-  
musid?

### 7. Kroom(III)soolade saamine ja omadused

A.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  saadakse 6. katses kirjeldatud viisil selle  
värvusega, et nüüd kasutatakse ammoniakühdraati. Sade  
eraldatakse lahusest tsentrifuugimisel ja lahustatakse vesi-  
nikkloriidhappes.

Millise värvusega on lahus?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. Mõni kristallike kroom(III)nitraati lahustatakse kül-  
mas vees. Milline on lahuse värvus? Lahust kuumutatakse kee-  
miseni. Millest on tingitud lahuse värvuse muutumine?

C. Milline on kroom(III)nitraadi vesilahuse reaktsioon  
lakmuse suhtes? Anda selgitus ja kirjutada hüdrolüüsireakt-  
siooni võrrand.

D. 1 tilgale kroom(III)nitraadilahusele lisatakse umbes  
1 tilk ammoniumsulfiidilahust. Milline aine sadestub? Kirju-  
tada reaktsiooni võrrand.



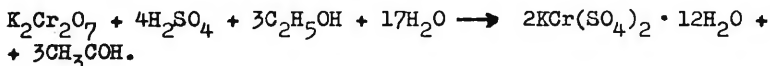
## 8. Kaaliumkroommaaria valmistamine

5 g kaaliumdikromaati lahustatakse keeduklaasis 50 cm<sup>3</sup> vees. Lahusele lisatakse 1,5-kordne hulk kontsentreeritud väävelhapet (teoreetiliselt vajalikuga võrreldes). Segu jahutatakse toatemperatuurini. Jahutades klaasi vee ja jää segu lisatakse tilkhaaval etanooli ning segatakse. Jälgida, et temperatuur ei tõuseks üle 40° C.

Etanooli lisatakse reaktsiooni võrrandi järgi arvutatud hulgast 30 % rohkem.

Peale etanooli lisamist jahutatakse segu ja jäetakse kristalliseeruma järgmise päevani. Kristallid eraldatakse vedelikust ja kuivatatakse filterpaberi vahel.

Reaktsioon kulgeb võrrandi järgi:



## 9. CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O helerohelise isomeeri valmistamine

Töö teostada tõmbekapis!

10 g kroom(VI)oksiidi segatakse 40 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud vesinikkloriidhappega ja kuumutatakse portselankaasis veevannil umbes tund aega. Lahus aurutatakse kokku kloorvesiniku atmosfääris. Paremini on aga kloorvesinikku lahusesse sisse juhtida.

Pärast mõnetunnist seismist pestakse tardunud hallikasmust produkt vähese hulga jäätükke sisaldava veega ja lahustatakse võrdses kaalulises hulgas vees. Saadud lahust küllastatakse kloorvesinikuga. 4 - 5 tunni pärast eraldunud kristallid kuivatatakse eksikaatoris 1 - 2 päeva vältel kontsentreeritud väävelhappe kohal. Vesinikkloriidhappe jälgede eemaldamiseks pestakse kristalle atsetooniga.

Produkt kaalutakse ja arvutatakse saagise protsent.

Millise võrrandi järgi kulgeb reaktsioon?

## 10. Kroomhappe soolade saamine ja omadused

A. Kroom(III) ühendite oksüdeerumine kroom(VI) ühenditeks. 3 - 5 tilgale kaaliumkroomaamarjalahusele lisatakse tilkhaaval kaaliumhüdroksiidilahust kuni algul tekkiva sademe lahustumiseni. Saadud lahusele lisatakse 5 - 6 tilka broomivett. Segu kuumutatakse, kuni lahuse värvus muutub kollaseks.

B. Kromaat  $\rightleftharpoons$  dikromaat tasakaal. 1-2 cm<sup>3</sup> kaaliumdikromaadilahusele lisatakse 3-5 tilka kaaliumhüdroksiidilahust. Esialgne oranž värvus muutub kollaseks. Teises katseklaasis 1-2 cm<sup>3</sup> kaaliumkromaadilahusele lisatakse mõned tilgad lahjendatud väävelhapet. Kollane värvus muutub oranžiks. Millest on tingitud värvuse muutus? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

C. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oksüdeerivad omadused.

Ühte katseklaasi valatakse umbes 1 cm<sup>3</sup> kaaliumjodiidilahust, teise sama hulk naatriumsulfitilahust.

Mõlemasse katseklaasi lisatakse umbes 1 cm<sup>3</sup> väävelhappega hapustatud kaaliumdikromaadilahust.

Soojendada ettevaatlikult. Millest on tingitud värvuse muutus?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

D. Raskesti lahustuvad kromaadid.

Klaasplaadile tilgutatakse kolme erinevasse kohta 1 tilk kaaliumkromaadilahust. Esimesele tilgale lisatakse 1 tilk baariumkloriidi-, teisele pliietanadi-, kolmandale hõbenitraadilahust.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 11. Kroom(VI)oksiidi saamine ja omadused

Lahustatakse 4 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 12 cm<sup>3</sup> vees. Lahus filtreeritakse portselankaussi. Tilklehtrist lisatakse peene joana teoreetilisest 8 - 10 korda suurem hulk kontsentreeritud väävelhapet. Sadestub punane kroom(VI)oksiid. Pärast jahtumist eraldatakse sade lahusest filtreerimisel läbi asbest- või klaasvati. CrO<sub>3</sub> kuivatatakse savitaldrikul, hiljem eksi-

kaatoris kontsentreeritud väävelhappe kohal. Aine kaalutakse ja arvutatakse saagise protsent.

Reaktsioon kulgeb võrrandi järgi



Portseltantliigli kaanel tilgutatakse mõnele  $\text{CrO}_3$  kristallikesele pipetist 2 - 3 tilka etanooli. Etanool süttib ja põleb. Üheaegselt moodustub rohelise värvusega kroom(III)oksiid ja on tunda etanooli lõhna.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Urida  $\text{CrO}_3$  vesilahuse reaktsiooni lakmusele. Tulemused!

## 12. Kroomdioksiidikloriidi valmistamine

Töö teostada tömbekapis!

Kuivas tsentrifuugiklaasis segatakse 0,05 g keedusoola sama hulga kaaliumdikromaadiga ja lisatakse mõni tilk kontsentreeritud väävelhappet. Klaas suletakse korkiga, mida läbib gaasi ärajuhtiv toru. Viimase teine ots asetatakse kuiva tsentrifuugiklaasi (koguvasse), mis asetseb lumest ja soolast valmistatud jahutussegus. Koguja suletakse vatitropiga.

Tsentrifuugiklaasi keedusoola, kaaliumdikromaadi ja väävelhappe seguga kuumutatakse.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 13. $\text{KCrO}_2\text{Cl}$ valmistamine

1 g kaaliumkromaadi kohta võetakse 2,3 g 25%-list vesinikkloriidhappet. Kuum vesinikkloriidhape lisatakse pulbristatud kaaliumkromaadile ja segatakse  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  täieliku lahustumiseni. Kuumutatakse kergelt, sest tugeval kuumutamisel võib kroomhape redutseeruda.

Lahus jäetakse seisma järgmise päevani.

Moodustunud nõelataolised kristallid eraldatakse lahusest filtreerimisel ja kuivatatakse filterpaberiga.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 14. Kroomi peroksüühendid

3 - 5 tilgale kaaliumdikromaadilahusele lisada 3 - 4 tilka lahjendatud väävelhapet, 4 - 5 tilka dietüüleetri ja 2 - 3 tilka vesinikperoksiidi. Milline aine tekib? Mispärast on vajalik dietüüleetri lisamine?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### R e a k t i i v i d   j a   t ö ö v a h e n d i d

1. Tahked ained: alumiiniumipulber,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaO}_2$ , magneesiumlint.

Töövahendid: samott-tiigel, liivavann.

2. Tahked ained: metalne kroom (tükikestena).

Lahused:  $\text{HCl}$  (2 M ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M ja konts.),  $\text{HNO}_3$  (2 M ja konts.).

3. Tahked ained: metalne kroom (tükikestena),

Lahused:  $\text{HCl}$  (2 M,  $\text{NaOH}$  (10 %).

4. Tahked ained:  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , väävel,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Töövahendid: väike portselantiigel, kolmnurk, uhmer ja uhmrinui, tsentrifuug, eksikaator konts. väävelhappega.

5. Tahked ained:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Lahused:  $\text{HCl}$  (2 M ja konts.),  $\text{NaOH}$  (10 % ja konts.).

6. Lahused:  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  (tugevasti lahjendatud),  $\text{NaOH}$  (10 %).

7. Tahked ained:  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .

Lahused:  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  (tugevasti lahjendatud),  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (28 %),  $\text{HCl}$  (2 M),  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

Töövahendid: tsentrifuug.

8. Tahked ained:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.), etanool (96 %).

Töövahendid: termomeeter.

9. Tahked ained:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ .

Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.), atsetoon.

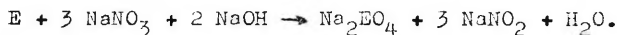
Töövahendid: kloorvesiniku saamise seadis, eksikaator konts. väävelhappega, klaasfilter, imipudel.

10. Lahused:  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KOH}$  (10 %), broomivesi,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M),  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ .
11. Tahked ained:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.), etanool.  
Töövahendid: tilklehter, asbestvatt (klaasvatt), savitaldrik, eksikaator konts. väävelhappega, portselanist tiigli kaas.
12. Tahked ained:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.),  $\text{HCl}$  (konts.).  
Töövahendid: painutatud klaastoru, klaaskorgiga pudel või purk.
13. Tahked ained:  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.).
14. Lahused:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M), (dietsüleeter),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %).

## VII. MOLÜBDEEN JA VOLFRAM

Molübdeen (Mo) ja volfram (W) kuuluvad kroomi alarühma. Nende looduslikest ühenditest on tähtsamad molübdeniit ( $\text{MoS}_2$ ), volframiit ( $x\text{FeWO}_4 - y\text{MnWO}_4$ ) ja šeliit ( $\text{CaWO}_4$ ). Volfram on kõige raskemini sulav metall (3340 °C).

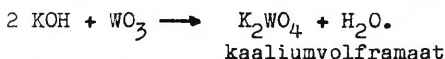
Mo ja W on keemiliselt vähemaktiivsed kui kroom ja hapete suhtes väga vastupidavad. Leelistega reageerivad Mo ja W kokkusulatamisel oksüdeerijate juuresolekul:



Mo ja W kasutatakse peamiselt metallurgias sulamite koostises, siis veel antikatooididena röntgentorudes, küttespiraalides, lampide hõõgniitides.

Molübdeeni hapnikuühenditest on tähtsaim  $\text{MoO}_3$ . See on valge, vees vähelahustuv roheka läikega aine. Kuumutamisel sublimeerub. Redutseerijatega Mo(VI) ühendite lahustele toimides moodustuvad nn. "sinised oksiidid". Need pole kindla koostisega ühendid, sisaldavad nii Mo(VI) kui ka Mo(V) ühen-

deid. "Sinised oksiidid" esinevad ka volframil. Nende teket kasutatakse analüütilises keemias Mo ja W tõestamiseks. Tähtsaim volframi oksiid on kollane pulbritaoline  $WO_3$ . Vee ja hapetega oksiid ei reageeri, reageerib leelistega:



Molübdeenhappe ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) sooli nimetatakse molübdaatideks, volframhappe ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) sooli volframaatideks. Nad moodustavad isopolü- ja heteropolüühendeid. Volfram moodustab kaks karbiidi:  $W_2C$  ja  $WC$ . Need on väga kõvad kõrge sulamispunkti-ga ained.

## K a t s e d

### 1. $\text{MoO}_3$ saamine ja omadused

Väikesesse portselantiiglisse asetatakse mõned ammoo-niummolübdaadi kristallikesed ja soojendatakse põletil valge suitsu eraldumiseni. Tekkiv kollane molübdeen(VI)oksiid muutub seistes valgeks.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Tiigel kaetakse kaanega ja kuumutatakse puhkpõletil. Temperatuuril, mis on lähedane sulamistemperatuurile,  $\text{MoO}_3$  sublimeerub ja sadestub tiigli kaanele sädelevate kristallide-na. Mõnele  $\text{MoO}_3$  kristallikesele lisatakse leelise lahjendatud lahust. Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 2. Molübdeenhappe saamine

1 cm<sup>3</sup> ammoniummolübdaadilahusele lisatakse tilkhaaval umbes 1 cm<sup>3</sup> 10%-list lämmastikhapet. Saadud sade jagatakse kahte ossa. Uuritakse 2 M vesinikkloriidhappe ja 20%-lise naatriumhüdrosiidi toimet sademesse.

Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 3. Molübdeenahappetiosoolade ja molübdeensulfiidi saamine

1 - 2 cm<sup>3</sup> ammooniummolübdaadilahusele lisatakse 1-2 tilka ammoniaskhüdraadi kontsentreeritud lahust ja juhitakse läbi H<sub>2</sub>S vool.

Millise võrrandi järgi kulgeb reaktsioon?

Lahust hapustatakse 2 M vesinikkloriidhappega ja kuumutatakse nõrgalt.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 4. Ammooniumfosformolübdaadi saamine

1 cm<sup>3</sup> ortofosforhappe (või tema lämmastikhappega hapustatud soola) lahusele lisatakse 1 cm<sup>3</sup> lämmastikhappega hapustatud ammooniummolübdaadilahust. Katseklaasi kuumutatakse. Sadestub kollane kristalne ammooniumfosformolübdaat -  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ .

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 5. Molübdeensinise saamine

Väikesesse portselantiiglisse valatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> ammooniummolübdaadilahust. Lisatakse 1 - 2 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Lahus aurustatakse peaaegu kuivaks ja lastakse siis jahtuda. Mass muutub siniseks molübdeensinise tekke tõttu. Seda reaktsiooni kasutatakse molübdeeni tõestamiseks.

### 6. WO<sub>3</sub> saamine ja omadused

A. Tiigli kaanel kuumutatakse väikest hulka volframhapet puhkpõleti leegis. Moodustub valge volfram(VI)oksiid.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. Mõnd ammooniumvolframaadi kristallikest kuumutatakse tiigli kaanel puhkpõleti leegis (u. 800 °C).

Milline aine moodustub?

Lisada volfram(VI)oksiidile erinevates katseklassides 2 M vesinikkloriidhapet ja naatriumhüdroksiidi. Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 7. Volframhappe saamine ja omadused

A. 3 - 4 tilgale ammooniumvolframaadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka kontsentreeritud vesinikkloriidhapet. Tekib valge sade.

Teha kindlaks, kas sade lahustub 2 M vesinikkloriidhappes ja leeliselahuses.

B. 2 cm<sup>3</sup> ammooniumvolframaadilahusele lisatakse tilkhaaval kontsentreeritud vesinikkloriidhapet. Sade eraldatakse tsentrifuugimisel lahusest ja pestakse vesinikkloriidhappes nõrgalt hapustatud veega, kuivatatakse õhu käes või kuivatuskapis temperatuuril 60 - 70 °C.

#### 8. Ammooniumparavolframaadi valmistamine

Portselankaussi valatakse 20 cm<sup>3</sup> ammoniaakhüdraadi kontsentreeritud lahust, lisatakse portsjonitena 8 g värskelt valmistatud volframhappe suspensiooni ja segatakse kogu aeg mehaanilise segaja abil. Kui suurem osa volframhapet on lahustunud, siis filtreeritakse. Lahust aurustatakse kristallide tekkeni. Kristallid eraldatakse filtreerimisel ja kuivatatakse.

#### 9. Volframsulfiidi saamine

1 tilgale ammooniumvolframaadilahusele lisatakse 1 tilk ammooniumsulfiidilahust. Hapustatakse 2 M vesinikkloriidhappes. Sadeneb helepruun WS<sub>3</sub>.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.



## 10. Volfram(VI) ühendite redutseerimine

2 cm<sup>3</sup> ammooniumvolframaadilahusele lisatakse 3 - 5 tilka lahjendatud vesinikkloriidhapet ja tükike tsinki.

Sadestub volfrámhape ning lahus muutub siniseks.

R e a k t i i v i d   j a   t ö ö v a h e n d i d

1. Tahked ained:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .

Lahused: NaOH.

Töövahendid: väike portselantiigel, puhkpõleti, tiigli kaas.

2. Lahused:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  (10 %), HCl (2 M), NaOH (20 %).

3. Lahused:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (konts.), HCl (2 M).

Töövahendid: Kippi aparaat  $\text{H}_2\text{S}$  saamiseks.

4. Lahused:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  (2 M),  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .

5. Lahused:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.).

Töövahendid: väike portselantiigel.

6. Tahked ained:  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ .

Lahused: HCl (2 M), NaOH.

Töövahendid: puhkpõleti, tiigli kaas.

7. Lahused:  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , HCl (2 M ja konts.), NaOH.

8. Lahused:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (konts.),  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (suspensioon).

Töövahendid: mehaaniline segaja.

9. Lahused:  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , HCl (2 M).

10. Tahked ained: Zn (tükikesed).

Lahused:  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , HCl (2 M).

## VIII. MANGAAN

Mangaan (Mn) koos tema elektronanalooigide tehneetsiumi (Tc) ja reeniumiga (Re) kuuluvad perioodilisuse süsteemi VII rühma. Nende elementide valentselektronide konfiguratsioon on  $ns^2(n-1)d^5$ .

Mangaan ja tema analoogid moodustavad keemilisi side-

meid nii välise kui ka sellele eelneva energianivoo orbitaalidega. Nende elementide maksimaalne kovalents on 9. Mangaani iseloomulikud oksüdatsiooniastmed on II, III, IV, VI ja VII.

Looduses leidub mangaani ühenditena. Tähtsamad on pürolusiit ( $\text{MnO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ), hausmaniit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) ja brauniit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ). Kompaktsena kattub mangaan õhus õhukese oksiidikihtiga, mis kaitseb teda edasise oksüdatsiooni eest. Pulbriline mangaan on küllaltki reaktsioonivõimeline.

Suuremat osa toodetud metalsest mangaanist kasutatakse sulamite valmistamisel.

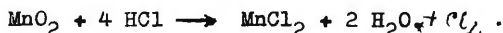
Mn reageerib aktiivselt lahjendatud  $\text{HCl}$  ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ga. Külma  $\text{HNO}_3$  passiveerib metalli.

$\text{Mn(II)}$ oksiidi saadakse kaudselt.  $\text{MnO}$  on vees lahustumatu rohelise värvusega ühend. Reageerimisel hapetega tekivad  $\text{Mn}^{2+}$  soolad. Viimased on suuremalt osalt õrnroosa värvusega ja lahustuvad vees hästi. Mangaan(II)hüdroksiid on peamiselt aluselistel omadustega.

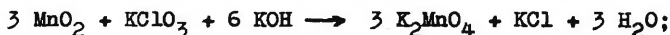
$\text{Mn(III)}$ oksiid on musta värvusega tahke aine. Pruunikas-must mangaan(III)hüdroksiid on nõrkade aluselistel omadustega, vees praktiliselt lahustumatu ühend. Tema soolad on vähepüsivad ega ole olulise tähtsusega. Kõige stabiilsem oksiid tavalistes tingimustes on musta värvusega vees praktiliselt lahustumatu  $\text{MnO}_2$ . Oksiid ja tema hüdraadid on amfooteersed. Leelistega kokkusulatatamisel moodustuvad manganaadid (IV):



$\text{MnO}_2$  on oksüdeerivate omadustega. Seda kasutatakse laboratoorses praktikas kloori saamisel:



Mangaan(IV) ühendite reageerimisel veel tugevamate oksüdeerijatega tekivad  $\text{Mn(VI)}$  ja  $\text{Mn(VII)}$  ühendid, näiteks:



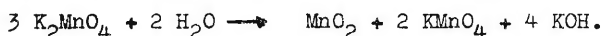
Rohelise värvusega ühendit  $K_2MnO_4$  nimetatakse kaalium-manganaadiks(VI). Manganaadid(VI) on püsivad vaid tugevalt leeliselises keskkonnas või tahketena. Nii hapet kui ka vastavat oksiidi ( $MnO_2$ ) ei ole vabana eraldatud.

Kõik Mn(VI) ühendid on tugevad oksüdeerijad. Veel tugevamate oksüdeerijate juuresolekul aga oksüdeeruvad permanganaatideks:



Vastav hape, s.o. permangaanhape ( $HMnO_4$ ) on tuntud vaid vesilahustes. Tuntuim happe sool on kaaliumpermanganaat -  $KMnO_4$ .

Permanganaadid on väga tugevad oksüdeerijad. Redutseerumisproduktiks happelises keskkonnas on  $Mn^{2+}$  ühendid, neutraalses keskkonnas  $MnO_2$ , leeliselises keskkonnas tekivad algul manganaadid(VI), mis hiljem lagunevad, näiteks:



## K a t s e d

### 1. Metalse mangaani saamine aluminotermilisel meetodil

Katse teostada tömbekapis!

Lähteainena metalse mangaani saamisel kasutatakse  $Mn_3O_4$ . Viimast saadakse mangaan(IV)oksiidi kuumutamisel portselan-tiiglis temperatuuril 1000 - 1100 °C.

Valmistatakse segu, mis koosneb 10,4 g  $Mn_3O_4$ , 2,8 g alumiiniumtolmust ja 1,8 g kaltsiumoksiidist. Komponendid segatakse hästi läbi ja puistatakse tiiglisse ning kaetakse süüteseguga. (Vt. Metalse kroomi saamine, lk. 37).

Segu süüdatakse. Silmas pidada ettevaatusabinõusid!

## \* 2. Metalse mangaani omadused

Väikesele mangaanitükikesele lisatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> lahjendatud vesinikkloriidhapet.

Teostada analoogiline katse, kuid lahjendatud vesinikkloriidhappe asemel kasutada kontsentreeritud hapet.

Uurida samal viisil mangaani suhtumist väävel- ning lämmastikhappesse.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

## \* 3. Mangaan(II)hüdroksiidi saamine ja omadused

1 - 2 cm<sup>3</sup> Mn<sup>2+</sup> soola lahusele lisatakse lahjendatud leeliselahust. Millise värvusega sade tekib? Loksutada katseklaasi. Mispärast muutus sademe värvus? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

Mangaan(II)hüdroksiidi sade saadakse uuesti. Sade jagatakse koos vedelikuga kahte katseklaasi. Ühele osale lisatakse juurde vesinikkloriidhapet, teisele aga leeliselahust liias. Kirjeldada tulemusi. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

## 4. Mangaan(II)sulfiidi helerohelise isomeeri valmistamine

Töö teostada tömbekapis!

100 cm<sup>3</sup> vees lahustatakse 10 g mangaan(II)kloriidi. Lisatakse juurde umbes 0,1 g dikaaliumetaandiaati ja kuumutatakse keemiseni. Siis lisatakse ammoniaakhüdraati ning küllastatakse kuumalt divesiniksulfiidiga. Esialgu eraldub mangaan(II)sulfiidi roheline ja punase modifikatsiooni segu. Edasisel kuumutamisel muutub punane modifikatsioon püsivaks roheliseks modifikatsiooniks.

Väavli eraldamiseks keedetakse saadud produkti kolm korda värskelt valmistatud värvusetu ammooniumsulfiidiga.

Filtreeritakse, pestakse divesiniksulfiidi veega, siis etanooliga ja lõpuks eetriga. Kuivatatakse eksikaatoris kontsentreeritud väävelhappe kohal.

## 5. $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ valmistamine

Töö teostada tömbekapis!

25 g hästi peenestatud pürolüsiiti segatakse 25 g 50%-lise väävelhappega, kuumutatakse temperatuurini 300 °C ja lisatakse veel 12,5 g väävelhapet. Segatakse ja kuumutatakse temperatuurini 750 °C.

Saadud mass valatakse 50 cm<sup>3</sup> vette. Kuumutatakse (kogu aeg segada!) umbes pool tundi. Lastakse seista ja dekanteeritakse destilleeritud veega seni, kui kogu mangaan(II)sulfaat on välja pestud.

Lahused ühendatakse, kuumutatakse ja küllastatakse vase eraldamiseks divesiniksulfiidiga. Filtreeritakse, hapustatakse filtraati lahjendatud väävelhappega ja aurustatakse lahust kuni tiheduseni 1,48 - 1,54.

Lahusel lastakse jahedas kohas üks ööpäev seista, eraldatakse kristallid filtreerimisel Büchneri lehtriga. Kristalle pestakse külma destilleeritud veega.

## 6. Kaaliummanganaadi(VI) saamine ja omadused

Kui va katseklaasi asetatakse 4 - 5 kaaliumkloraadi kristallikest ja herneterasuurune tükike kaaliumhüdroksiidi. Segu kuumutatakse sulamiseni. Siis visatakse katseklaasi 2 - 3 mangaan(IV)oksiidi väikest tükikest ja kuumutatakse veel 3 - 5 minutit. Tekib rohelise värvusega suland.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Kahte katseklaasi tilgutatakse 3 - 5 tilka kaaliummanganaadi(VI)lahust. Esimesse katseklaasi lisatakse 1 - 2 tilka lahjendatud väävelhapet. Nüüd lisatakse mõlemasse katseklaasi 2 - 3 naatriumsulfiti kristallikest ja kuumutatakse kergelt.

Esimeses katseklaasis muutub lahus värvusetuks, teises tekib sade. Mispärast?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### X 7. Kaaliumpermanganaadi saamine

Osale eelmises katses saadud kaaliummanganaadi(VI)lahusele lisatakse mõni tilk kloorivett. Lahuse värvus muutub violetseks.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### X 8. Kaaliumpermanganaadi omadused

Klaasplaadile viiakse kolme erinevasse kohta 1 tilk  $\text{KMnO}_4$ -lahust. Nüüd lisatakse esimesele tilgale 1 tilk lahjendatud väävelhapet, teisele destilleeritud vett, kolmandale kaaliumhüdrosiidilahust.

Lõpuks lisatakse igale tilgale tilkhaaval naatriumsulfitilahust tilga värvuse muutumiseni.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### X 9. Kaaliumpermanganaadi lagunemine kuumutamisel

Raskestisulavast klaasist katseklaasi asetatakse 4 - 5 kaaliumpermanganaadi kristallikest. Katseklaasi kuumutatakse tugevasti. Milline gaas eraldub?

Kuumutatakse seni, kuni kogu  $\text{KMnO}_4$  on lagunenu. Pärast jahtumist töödeldakse jääki veega. Millise värvusega on tekkinud lahus?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### X 10. Mangaan(VII)oksiidi saamine ja omadused

Mõnele kaaliumpermanganaadi kristallikesele portselanitiiglis lisatakse pipetist 2 - 3 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Toimub tormiline reaktsioon. Tekkiv  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  laguneb kohe ja moodustuv pruun  $\text{MnO}_2$  lendab helvestena laiali.

## R e a k t i i v i d   j a   t ö ö v a h e n d i d

1. Tahked ained: alumiiniumipulber,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}_2$ , magneesiumlint.  
Töövahendid: portselantiigel, puhkpõleti, liivavann.
2. Tahked ained: metalne mangaan (tükikestena).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (2 M ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M ja konts.),  $\text{HNO}_3$  (2 M ja konts.).
3. Lahused:  $\text{MnSO}_4$  või  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  (10 %),  $\text{HCl}$  (2 M).
4. Tahked ained:  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .  
Lahused:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (28 %), värskest valmistatud värvusetu  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , etanool, dietüüleeter,  $\text{H}_2\text{S}$ -vesi.  
Töövahendid: Kippi aparaat divesiniksulfiidi saamiseks, eksikaator kontsentreeritud väävelhappega, Büchneri lehter, imipudel.
5. Tahked ained:  $\text{MnO}_2$ .  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 %),  $\text{BaCl}_2$ .  
Töövahendid: uhmer ja uhmrinui, termomeeter, termopaar, Kippi aparaat väävelvesiniku saamiseks, Büchneri lehter, imipudel, veevann.
6. Tahked ained:  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .  
Lahused:  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M).
7. Lahused:  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , kloorivesi.
8. Lahused:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M),  $\text{KOH}$  (10 %),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .
9. Tahked ained:  $\text{KMnO}_4$ .  
Töövahendid: raskestisulavast klaasist katseklaas.
10. Tahked ained:  $\text{KMnO}_4$ .  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.).

## IX; RAUD

Perioodilisuse süsteemi VIII rühma kuuluv raud (Fe) on IV perioodi esimene d-element, millel algab eelviimase energianivoo d-orbitaalide täitumine teise elektroniga ( $4s^2 3d^6$ ). Rauale on kõige iseloomulikumad oksüdatsiooniastmed II ja

III. Tuntakse ka ühendeid, milles raua oksüdatsiooniaste on 0, I, IV ja VI.

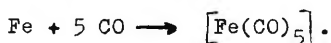
Raud on maakoores üks levinumaid elemente, kuuludes paljude mineraalide koostisse. Tähtsamad neist on

- a) pruun rauamaak (põhimineraal hüdrohetiit  $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ );
- b) punane rauamaak (põhimineraal hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ );
- c) magnetrauamaak (põhimineraal magnetiit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Veel leidub rauda sideriidina ( $\text{FeCO}_3$ ) ja püriidina ( $\text{FeS}_2$ ). Ehedat rauda esineb looduses harva. Meteoritraud sisaldab lisandina koobaltit ja niklit. Raud on hemoglobiini koostises.

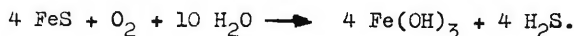
Rauavarude poolest on NSV Liit maailmas esikohal. Raud on valge läikiv metall. Kuivas õhus  $\text{CO}_2$  puudumisel säilib üsna hästi. Niiskes õhus oksüdeerub kergesti ning kattub roostega.

Hapete suhtes ei ole raud kuigi vastupidav, välja arvatud kontsentreeritud väävel- ja lämmastikhape. Raud võib moodustada ühendeid doonor-aktseptormehhanismi järgi. Teatud tingimustel toimub reaktsioon



Raud pentakarbonüül on kollane lenduv vedelik. Kuumutamisel laguneb, eraldades väga puhta metalli. Karbonüülide moodustumine on iseloomulik ka koobaltile ja niklile.

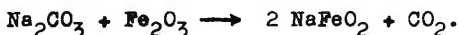
Must  $\text{FeO}$  ei reageeri vee ja leelistega, reageerib kergesti hapetega. Valge  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  on samuti aluselistel omadustega. Õhus seismisel oksüdeerub viimane kergesti, mistõttu puhas  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  on väga raske valmistada. Kohe tekivad mitmesugused üleminekuvormid, mis on määratud pruuni värvusega. Sooladest on tähtsamad  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  ja Mohri sool  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{FeS}$  on musta värvusega ühend, mis reageerib hapetega. Õhuhapniku ja niiskuse toimel oksüdeerub:



$\text{Fe}(\text{III})$ oksiid on punakaspruuni värvusega. Veega ei reageeri.  $\text{Fe}(\text{III})$ hüdrosiidil on peale aluselistel omadustel ka



nõrgad happelised omadused. Värskelt valmistatud  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  reageerib leeliste kuumade kontsentreeritud lahustega. Happelisele funktsioonile (happele  $\text{HFeO}_2$ ) vastavaid sooli nimetatakse ferraatideks(III). Ferraadid(III) tekivad ka  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kokkusulatatamisel leeliste või leelismetallide karbonaatidega:



Kõrgemal temperatuuril võib  $\text{FeCl}_3$ -st valmistada  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  kolloidlahuse.

Raud(VI) ühendid saadakse erilistes tingimustes. On tuntud ferraadid(VI) -  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  soolad. Need ained on tugevate oksüdeerivate omadustega.

Raud moodustab palju kompleksühendeid, näiteks kaaliumheksatsüanoferraat(II) e. kollane veresool -  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , kaaliumheksatsüanoferraat(III) e. punane veresool -  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

## K a t s e d

### 1. Metalse raua omadused

Väiksele rauatükikesele lisatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> lahjendatud vesinikkloriidhapet. Teise katseklaasi lisatakse rauatükikesele kontsentreeritud vesinikkloriidhapet. Teostada katse ka väikvel- ning lämmastikhappega.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 2. Tsingi ja tinaga kontaktis oleva raua korrosioon

Kirjaklambri vahele paigutatakse tükike metalset tsinki, teise klambri vahele tükike tina. Klambriid koos metalliga asetatakse erinevatesse katseklaasidesse. Mõlemasse katseklaasi valatakse nii palju destilleeritud vett, et klambriid oleksid üleni vees, lisatakse 2 - 3 tilka lahjendatud

väävelhapet ja sama arv tilku punast veresoola. Lahuseid segatakse klaaspulgaga.

Mõne aja pärast tekib ühes katseklaasis sinine värvus.

Millest on see tingitud?

Selgitada nähtust.

### 3. Raud(II)hüdroksiidi saamine ja omadused

1 - 2 tilgale värskelt valmistatud rauavitriolilahusele lisatakse 1 tilk lahjendatud leeliselahust. Sadestub valge  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , mis oksüdatsiooni tõttu muutub lõpuks punakaspruuniks.

Kirjutada raud(II)hüdroksiidi saamise ja oksüdatsiooni reaktsiooni võrrandid.

$\text{FeSO}_4$ -lahus valmistada vahetult enne katset.

Uurida raud(II)hüdroksiidi reageerimist vesinikkloriidhappes ja leelise liias.

### 4. Raud(II)soolade reaktsioonid divesiniksulfiidi ja ammoniumsulfiidiga

Kahte katseklaasi valatakse 1 - 2  $\text{cm}^3$   $\text{FeSO}_4$ -lahust. Esimesse katseklaasi juhitakse gaasilist divesiniksulfiidi, teise lisatakse 1 - 2  $\text{cm}^3$  ammoniumsulfiidilahust.

Kirjeldada katse tulemusi.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### 5. Raud(II)ühendite redutseerivad omadused

Kolme erinevasse kohta klaasplaadil viiakse 1 tilk  $\text{FeSO}_4$ -lahust. Igale  $\text{FeSO}_4$ -tilgale lisatakse 1 tilk lahjendatud väävelhappelahust. Esimesele tilgale lisatakse 1 tilk broomivett, teisele kaaliumdikromaadilahust, kolmandale kaaliumpermanganaadilahust.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 6. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ valmistamine

Töö teostada tömbekapis!

Vesinikkloriidhappes ( $d = 1180 \text{ kg/m}^3$ ) lahustatakse 25 g raualaaste. Arvutada vajalik vesinikkloriidhappe hulk. Raualaaste tuleb võtta liias, et vältida raud(II)kloriidi oksüdeerumist.

Kui reaktsioon on lõppenud, kuumutatakse segu keemiseni ja filtreeritakse portselankaussi. Viimane on eelnevalt määrastatud kontsentreeritud vesinikkloriidhappega. Et vältida oksüdeerumist, tuleb kuumutamine ja filtreerimine läbi viia  $\text{CO}_2$  atmosfääris. Selleks asetatakse portselankausi kohale tagurpidi pööratud lehter, mis on kummivooliku abil ühendatud Kippi aparaadi kraaniga.

Eraldunud kristallid kuivatatakse algul filterpaberi tükikeste vahel, edasi  $30^\circ\text{C}$  temperatuuril  $\text{CO}_2$  atmosfääris.

Kaaluda produkt ja arvutada saagise protsent.

## 7. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ valmistamine

Töö teostada tömbekapis!

20%-lise väävelhappega töödeldakse 25 g raualaaste. Kuumutatakse, kuni raud enam ei reageeri. Segu kuumutatakse keemiseni ja saadud lahus filtreeritakse portselankaussi. Viimane on eelnevalt määrastatud väävelhappega. Lahus jäetakse toatemperatuuril seisma. Järgmisel päeval eraldatakse kristallid filtreerimise teel Büchneri lehtriega emalahusest, pestakse algul veega, siis etanooliga. Kristallid kuivatatakse filterpaberi vahel.

Aine kaaluda ja arvutada saagise protsent.

## 8. Mohri soola valmistamine

Kaalutakse 5 g ammooniumsulfaati ja sellega ekvivalentne hulk raud(II)sulfaati. Mõlemad ained peenestatakse ja lahustatakse eraldi. Valmistatakse mõlema komponendi küllas-

tatud lahuses temperatuuril 70 °C.\*

Lahused peavad olema täiesti läbipaistvad. Vajaduse korral tuleb filtreerida.

Lahused hapustatakse väävelhappega. Neid kuumutatakse temperatuurini 70 °C ja valatakse kokku. Kogu aeg tuleb hoolikalt segada. Jäetakse seisma 2 tunniks.

Saadud kristallid eraldatakse lahusest filtreerimisel Büchneri lehtriga, pestakse väikese hulga külma veega, kuivatatakse filterpaberi abil ja kaalutakse.

Arvutada saagise protsent.

#### 9. Raud(III)hüdroksiidi saamine ja omadused

2 - 3 cm<sup>3</sup> raud(III)kloriidilahusele lisatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> naatriumhüdroksiidilahust. Moodustuv punakaspruun sade koos lahusega jagatakse kahte ossa. Esimesele osale lisatakse lahjendatud vesinikkloriidhapest, teisele kuumale kontsentreeritud leeliselahust.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 10. Raud(III)ühendite oksüdeerivad omadused

Klaasplaadile kahte erinevasse kohta viiakse 1 tilk raud(III)kloriidilahust. Esimesele tilgale lisatakse 1 tilk H<sub>2</sub>S-vett, teisele kaaliumjodiidilahust.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 11. Raud(III)soolade hüdroolüüs

A. Paar raud(III)kloriidi kristallikest lahustatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> destilleeritud vees.

---

\* Temperatuuril 70 ° lahustub 266 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 100 g vees ja 89,6 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 g vees.

Milline on saadud lahuse reaktsioon lakmuse suhtes?

Kirjutada raud(III)kloriidi hüdrolüüsireaktsiooni võrrand.

B. Raud(III)kloriidilahusele lisatakse mõni tilk kontsentreeritud vesinikkloriidhapet. Mispärast muutub lahuse värvus?

C. 1 tilgale raud(III)kloriidilahusele lisatakse 1 tilk naatriumkarbonaadilahust.

Milline aine sadestub, milline gaas eraldub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 12. Raud(III)sulfaadi teke

1 tilgale rauavitriolilahusele lisatakse 1 tilk kontsentreeritud väävelhapet ja 1 tilk kontsentreeritud lämmastikhapet.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 13. Veevaba raud(III)kloriidi valmistamine

Würtzi kolbi asetatakse 10 g 6 - 7 cm pikkusi õhukesti raualaaste. Kolvi kael suletakse korgiga, mida läbib võimalikult lai klaastoru. Toru ots peab ulatuma raualaastude kihini. Kolb mähitakse asbestriidesse, asetatakse liivavannile ja kuumutatakse. Kolvi külgtoru ühendatakse kahe pesupudeli-ga. Esimene neist on tühi, teine täidetakse  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - või NaOH-lahusega. Kõigepealt täidetakse kolb süsinikdioksiidiga. Niiskuse kõrvaldamiseks juhitakse  $\text{CO}_2$  läbi kahe kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudeli.

Siis alustatakse kloori läbijuhtimist. Ka kloor juhitakse enne läbi kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudeli.

Umbes ühe tunni pärast katkestatakse kuumutamine ja kloori läbijuhtimine. Kuiva süsinikdioksiidiga tõrjutakse kolvist kloor välja.

Produkti kättesaamiseks tuleb kolb purustada läikpabe-

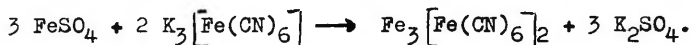
rile ning eraldada  $\text{FeCl}_3$  klaasikildudest ja reageerimata rauast.

Aine säilitatakse klaaskorgiga pudelis või purgis.

#### 14. Raua kompleksühendid

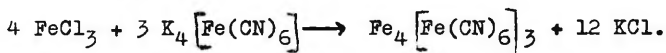
A. 2 - 3 tilgale värskelt valmistatud rauavitriolilahusele lisatakse 2 - 3 tilka punase veresoola lahust. Katseklaasi sisu lahjendatakse destilleeritud veega kolme kuupsentimeetrini.

Tekkinud sinist ühendit nimetatakse turnbulli siniseks. Reaktsiooni kasutatakse analüütilises keemias  $\text{Fe}^{2+}$  tõestamiseks:



B. 2 - 3 tilgale raud(III)kloriidilahusele lisatakse sama arv tilku kollase veresoola lahust. Lahjendatakse kolme kuupsentimeetrini.

Tekkinud sinist ühendit nimetatakse berliini (ka pariisi, viini)siniseks. Reaktsiooni kasutatakse analüütilises keemias  $\text{Fe}^{3+}$  tõestamiseks.



#### 15. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ valmistamine

17,5 g raud(II)sulfaati lahustatakse 50 cm<sup>3</sup> vees, kuumutatakse keemiseni ning lisatakse väikeste portsjonite kaupa 6 - 8 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud lämmastikhapet.  $\text{NHO}_3$  lisatakse tõmbekapis, kuna eralduvad lämmastiku mürgised oksiidid. Ok-südatsiooni täielikkust kontrollitakse punase veresoola abil.

Kui  $\text{Fe}^{2+}$  on täielikult oksüdeerunud, siis lahjendatakse lahus 1 kuupdetsimeetrini ja lisatakse ammoniaakhüdraatiliias (kuni nõrga ammoniaagi lõhnani).

Eraldunud raud(III)hüdroksiidi pestakse 5 - 6 korda dekanteerimise teel destilleeritud veega, kuni pesuvesi enam ei lõhna ammoniaagi järele. Filtreeritakse läbi kurdfiltritri

ja pestakse kuuma veega seni, kuni pesuveest ei saa tõestada  $\text{SO}_4^{2-}$  (proov baariumkloriidiga).

Niisket  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  lisatakse portsjonite kaupa 35 - 40 °C kuumutatud kaaliumvesiniketaandiaadi ( $\text{KHC}_2\text{O}_4$ )-lahusesse seni, kui ta veel lahustub.  $\text{KHC}_2\text{O}_4$ -lahuse valmistamiseks kaalutakse 22 g kaaliumvesiniketaandiaati ja lahustatakse 50 cm<sup>3</sup> vees.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  hüdrogeeli lahustamine ja kõik järgnevad operatsioonid tuleb läbi viia pimedas või punase tule valgusel, sest moodustuv aine (samuti ka  $\text{KHC}_2\text{O}_4$ ) on valgustundlik.

Saadud lahus filtreeritakse, filtraati aurustatakse kuni kristallisatsioonini alguseni ja seejärel jahutatakse. Eraldunud kristallid filtreeritakse Büchneri lehtlil, pestakse algul veega, siis etanooliga. Kuivatatakse musta paberiga kaetud eksikaatoris.

Säilitatakse tumedas pudelis või musta paberiga kaetud nõus.

## 16. Ferraadid (VI)

Töö teostada tõmbekapis!

Katseklaasi, milles on mõni väike tükike karbonsaativaba kaaliumhüdroksiidi, lisatakse 3 - 5 tilka raud(III)kloriidi-lahust ning 2 - 3 tilka broomi. Segu soojendatakse gaasipõletil.

Katseklaasi sisu värvub punakasvioletseks kaaliumferraadi(VI) tekke tõttu.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

R e a k t i i v i d            j a            t ö ö v a h e n d i d

1. Tahked ained: metalne raud (laastud).

Lahused:  $\text{HCl}$  (2 M ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M ja konts.),  $\text{HNO}_3$  (2 M ja konts.).

2. Tahked ained: metalne tsink, metalne tina.

Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Töövahendid: kirjajalambrid.

3. Tahked ained:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .  
Lahused:  $\text{NaOH}$  (10 %),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M),  $\text{FeSO}_4$ .
4. Lahused:  $\text{FeSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .  
Töövahendid: Kippi aparaat  $\text{H}_2\text{S}$  saamiseks.
5. Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M),  $\text{FeSO}_4$ , broomivesi,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ .
6. Tahked ained: metalne raud (laastud).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.).  
Töövahendid: suur portselankauss, Kippi aparaat süsinikdioksiidi saamiseks, veevann.
7. Tahked ained: metalne raud (laastud).  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20 %), etanool (96 %).  
Töövahendid: suur portselankauss.
8. Tahked ained:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .  
Lahused:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M).  
Töövahendid: uhmer ja uhmrinui, termomeeter, Büchneri lehter, imipudel.
9. Lahused:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaOH}$  (10 % ja konts.),  $\text{HCl}$  (2 M).
10. Lahused:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ -vesi,  $\text{KJ}$ .
11. Tahked ained:  $\text{FeCl}_3$ .  
Lahused:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
12. Lahused:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konts.),  $\text{HNO}_3$  (konts.).
13. Tahked ained: metalne raud (laastud),  $\text{MnO}_2$ .  
Töövahendid: Würtzi kolb, liivavann, Kippi aparaat süsinikdioksiidi saamiseks, seade kloori saamiseks, 2 pesupudelit konts. väävelhappega, tühi pesupudel, pesupudel  $\text{NaOH}$  või  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ga, läikpaber, vasar.
14. Lahused:  $\text{FeSO}_4$  (värskelt valmistatud),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .
15. Tahked ained:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .  
Lahused:  $\text{HNO}_3$  (konts.),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (28 %),  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KHC}_2\text{O}_4$ .  
Töövahendid: veevann, Büchneri lehter, imipudel, eksiikaator, tumedast klaasist pudel.
16. Tahked ained:  $\text{KOH}$ .  
Vedelikud: broom.  
Lahused:  $\text{FeCl}_3$ .



## X. KOOBALT JA NIKKEL

Koobalt (Co) ja nikkel (Ni) kuuluvad elementide perioodilisuse süsteemi VIII rühma, kus koos rauaga moodustavad nn. rauatriadi.

Koobalti iseloomulikud oksüdatsioonastmed on II ja III, niklil II. Oksüdatsioonaste III ei ole niklile nii iseloomulik kui koobaltile. Oksüdatsioonaste III esineb mõlemal elemendil eelistatult kompleksühendites. Koobalt on hallika varjundiga valge metall, nikkel hõbedase varjundiga. Keemiliselt aktiivsusest jääb koobalt rauast maha, nikkel on aga omakorda vähemaktiivne koobaltisv.

Soojendamisel reageerivad koobalt ja nikkel peaaegu kõikide mittemetallidega. Hapete suhtes on nad vastupidavamad kui raud. Leelistega koobalt ja nikkel praktiliselt ei reageeri.

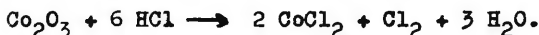
Co ja Ni kuuluvad väga paljude sulamite koostisse. Umbes 80 % väljasulatatavast niklist kasutatakse ära tema sulamite ja legeritud teraste tootmisel.

Koobalt ja nikkel moodustavad karbonüüle. Lihtsaimad neist on  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  ja  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ . Kuumutamisel need ühendid lagunevad, kusjuures eraldub väga puhas metall.

CoO esineb mitmes modifikatsioonis, millel on erinev värvus.  $\text{Co}(\text{OH})_2$  on mõningal määral amfoteerne. Reaktsioon  $4 \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Co}(\text{OH})_3$  kulgeb õhuhapniku toimel aeglaselt. Meenutame, et  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  samades tingimustes kergesti oksüdeerub.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  aga oksüdeerub ainult oksüdeerija juuresolekul.  $\text{Co}(\text{II})$  ja  $\text{Ni}(\text{II})$  moodustavad nii komplekskatioone kui ka kompleksanioone.  $\text{Co}(\text{III})$ -le on iseloomulikud rohkearvulised katioon-, anioon- ja neutraalsed kompleksid, milles kompleksmoodustaja koordinaatsiooni arv on 6. Esinevad nii kõrgespinnilised paramagnetilised kui ka madalaspinnilised diamagnetilised kompleksid. Esimeste näiteks võib tuua  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , teiste näiteks  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

$\text{Co}(\text{III})$  binaarsed ühendid ja soolad ei ole iseloomulikud. Püsivaim on pruun  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , mida saadakse  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ette-

vaatlikul soojendamisel.  $\text{Co}_2\text{O}_3$  on tugev oksüdeerija, ta oksüdeerib kontsentreeritud vesinikkloriidhapet:



Teiste hapete toimel  $\text{Co}_2\text{O}_3$  laguneb, eraldades hapnikku:



Must  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  tekib  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  töötlemisel leeliselises keskkonnas tugevate oksüdeerijate (näit. kloor, broom) toimel.  $\text{Ni}(\text{III})$  ühendid on vähepüsivad ning tugevad oksüdeerijad. Nikkel moodustab analoogiliselt koobaltile väga palju kompleksühendeid, kus koordinatsiooniarv on 4 või 6.

## K a t s e d

### 1. Metalse koobalti saamine vesinikuga redutseerimisel

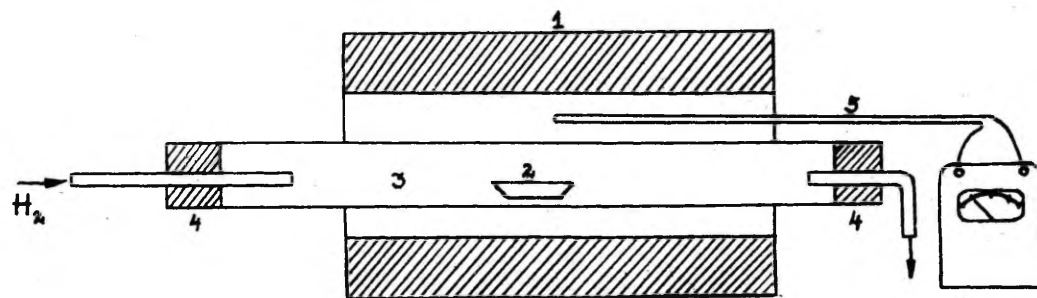
Metallide redutseerimist oksiididest vesiniku abil on kõige parem läbi viia toruahjus (4). Oksiid asetatakse portselan- või kvartslaevukesse (2), viimane kvarts- või portselantorusse (3) ja kogu süsteem toruahju. Toru kuumutatakse vesiniku voolus temperatuuril  $500^\circ\text{C}$ . Toru on suletud tihedalt kummikorkidega (4). Et reaktsiooni käigus eraldub vesi, siis tuleb ahi asetada kaldu.

Temperatuuri määramiseks madalate temperatuuride puhul võib kasutada termomeetrit, kõrgematel temperatuuridel termopaari (5).

Toruahju asemel võib kasutada ka gaasipõleteid.

Vesinikku saadakse tavaliselt Kippi aparaadist. Enne torru juhtimist lastakse vesinik läbi kahe pesupudeli, mis on täidetud kontsentreeritud väävelhappega.

Peale aparatuuri koostamist (vt. joonis 4) tuleb kõigepealt kontrollida, kas see on täiesti hermeetiline. Selleks lastakse süsteemist läbi vesiniku vool ja siis suletakse gaasi ärajuhtiva toru ava. Kui süsteem on täiesti hermeetiline, siis lakkab vesiniku eraldumine Kippi aparaadist.



Joonis 4.

Nüüd lastakse aparatuurist läbi tugev vesiniku vool, et tõrjuda välja õhku. Mõne aja pärast kogutakse süsteemist väljuvat vesinikku vee all katseklaasi ja kontrollitakse tema puhtust. Kui vesinik enam õhku ei sisalda, siis hakatakse toru kuumutama. Samaaegselt juhitakse läbi vesinikku. Vesiniku läbijuhtimiskiiruseks valitakse 1 - 2 nullikest sekundis.

Reaktsiooni lõppu on raske kindlaks määrata, seda võib otsustada kaalu või värvuse muutuse järgi. Kui reaktsioon lakkab, siis lakkab ka vee eraldumine. Ka selle alusel võib otsustada reaktsiooni lõpu üle, kuigi väga ligikaudselt.

Tavaliselt kulgeb reaktsioon 20 - 40 minutit. Pärast reaktsiooni lõppu lastakse süsteem vesiniku voolus jahtuda, aparatuur võetakse lahti ja tekkinud produkt kaalutakse. Saagis on kvantitatiivne.

Mingil juhul ei tohi aparatuuri kuumalt lahti võtta. Võib plahvatada!

Metalse koobalti saamiseks kaalutakse 12 g koobalt(II)-oksiidi ja redutseeritakse vesinikuga temperatuuril 400 °C.

## 2. Koobalt(II)hüdroksiidi saamine ja omadused

1 cm<sup>3</sup>-le koobalt(II)kloriidilahusele lisatakse mõni tilk naatriumhüdroksiidilahust. Moodustub sinise värvusega hüdroksiidsoola sade. Lahust koos sademega kuumutatakse, kusjuures enne kuumutamist lisatakse juurde veel mõned tilgad naatriumhüdroksiidi. Sademe värvus muutub roosaks.

Millest on see tingitud? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

Kahes erinevas katseklaasis uuritakse koobalt(II)hüdroksiidi lahustuvust lahjendatud vesinikkloriidhappes ja leelise liias.

Millised on tulemused?

### 3. Koobalti soolade värvuse muutus

Katseklaasis kuumutatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> koobalt(II)kloriidilahust. Lahuse reosakaspunane värvus muutub sinivioletseks. Jahtumisel taastub reosakaspunane värvus.

Anda katse selgitus.

### 4. Koobalt(II)sulfiid

2 tilgale koobalt(II)kloriidilahusele lisatakse 1 tilk ammooniumsulfiidilahust. Kas tekkinud sade lahustub lahjendatud hapetes? Tulemused?

### 5. Koobalt(III)oksiidi saamine ja omadused

Elnevalt konstantse kaaluni viidud väikeses portselan-tiiglis kuumutatakse 0,5 g koobalt(II)nitraati. Kui reaktsioon on lõppenud, kaalutakse tiigil uuesti (enne lastakse tiiglil eksikaatoris jahtuda).

Kirjutada reaktsiooni võrrand ja arvutada saagise protsent.

Väike hulk saadud ainet asetatakse katseklaasi ja töödeldakse 3 - 5 tilga kontsentreeritud vesinikkloriidhappega (tõmbekapis!).

Milline gaas eraldub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 6. Koobalt(III)hüdrokxiidi saamine ja omadused

Kahte katseklaasi valatakse umbes 1 cm<sup>3</sup> koobalt(II)kloriidilahust, esimesse lisatakse mõned tilgad broomivett, teise 3%-list vesinikperoksiidi. Nüüd lisatakse mõlemasse katseklaasi 3 - 5 tilka naatriumhüdrokxiidilahust.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

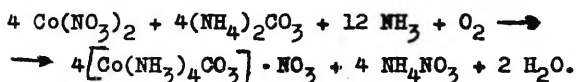
Sade eraldatakse lahusest tsentrifuugimisel. Sademele lisatakse mõned tilgad kontsentreeritud vesinikkloriidhapest (tõmbekapis!). Kuumatatakse.

Milline gaas eraldub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

7. Karbonaatotetraamiinkoobalt(III)nitraadi  $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$  valmistamine

Reaktsioon kulgeb võrrandi järgi



10 g veevaba koobalt(II)karbonaati tõõdeldakse lahjendatud lämmastikhappes. Hape lisatakse portsjonitena ja pidevalt segatakse klaaspulgaga kuni süsinikdioksiidi eraldumise lõppemiseni. Nii saadakse lahus nr. I.

Koobalt(II)karbonaadi asemel võib kasutada ka koobalt(II)nitraati. Enne tuleb välja arvutada viimase hulk, mis on ekvivalentne 10 g koobalt(II)karbonaadiga.

Lahuse nr. II valmistamiseks lahustatakse 50 g ammoniumkarbonaati ja 125 g ammoniaagi kontsentreeritud vesilahust 250 cm<sup>3</sup> vees.

Lahused nr. I ja II segatakse ning neist juhitakse 3 - 4 tunni jooksul läbi tugev õhuvool (kuidas seda teostada?). Nüüd aurutatakse lahus veevannil kuni ruumalani 150 cm<sup>3</sup>, kusjuures kogu seg lisatakse väikeste portsjonite kaupa tahket ammoniumkarbonaati.

Lahus filtreeritakse kuumalt ja aurutatakse ruumalani 100 cm<sup>3</sup>. Siis jahutatakse. Eraldunud kristallid pestakse 50%-lise etanooliga ja kuivatatakse. Kristallid eraldatakse lahusest Büchneri lehtri abil.

Saagis on ligikaudu 10 g.

## 8. Koobalt(III)ammoniaakaadi valmistamine

2 - 3 tilgale koobalt(II)kloriidilahusele lisatakse sama arv tilku ammoniumkloriidi ja seejärel ammoniaagi kontsentreeritud vesilahuse liig. Moodustub roosakaspunane värvus.

Saadud lahusele lisatakse 5 - 6 tilka 3%-list vesinikperoksiidi. Moodustuva  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  tekke tõttu muutub lahus kollaseks.

## 9. Kaaliumkoobaltnitriti moodustumine

2 - 3 tilgale koobalt(II)kloriidilahusele lisatakse 2 cm<sup>3</sup> kaaliumnitritilahust. Nüüd hapustatakse lahust 1 - 2 tilga kontsentreeritud etaanhappega.

Kuumutatakse nõrgalt (tõmbekapis!).

Eralduvad lämmastikoksiidid ning sadestub kollane  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 10. Metalse nikli valmistamine vesinikuga redutseerimisel

Seadis on analoogiline koobalti saamise seadisega. Vesinikuga redutseerimiseks kuumutatakse 1 g nikkel(III)oksiidi puhta ja kuiva vesiniku voolus temperatuuril 350 - 450 °C.

Uuritakse reaktsiooniproducti magnetilisi omadusi ja lahustuvust lahjendatud vesinikkloriidhappes. Missugused on tulemused?

## 11. Nikkel(II)hüdroksiidi saamine ja omadused

2 tilgale nikkel(II)sulfaadilahusele lisatakse 1 tilk leelise lahjendatud lahust. Kas tekkinud aine reageerib vesinikkloriidhappe lahjendatud lahuses ja leelise liias? Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 12. Nikkel(III)hüdroksiidi saamine ja omadused

Töö teostada tömbekapis!

2 - 3 tilgale nikkel(II)sulfaadilahusele lisatakse broomivett liias ja 2 - 3 tilka naatriumhüdroksiidilahust. Milline aine sadestub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Eraldada sade lahusest. Lisada sademele 2 - 3 tilka kontsentreeritud vesinikkloriidhapet ja kuumutada.

Milline gaas eraldub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 13. Nikkel-ammooniumsulfaadi valmistamine

Valmistatakse eraldi küllastatud lahused: a) 3,5 g nikkel(II)sulfaadist; 2) 2 g ammooniumsulfaadist. Soolade lahustuvus tehakse kindlaks tabeli abil. Mõlemad lahused valatakse kokku. Jahutatakse. Kristallid eraldatakse lahusest Büchneri leetri abil, pestakse jäätükke sisaldava külma vee-ga ja siis etanooliga. Kristallid kuivatatakse toatemperatuuril ja kaalutakse.

Arvutatakse saagise protsent.

## 14. Heksaamiinnikkel(II)kloriidi valmistamine

3 - 5 g nikkel(II)kloriidi lahustatakse võimalikult väheses hulgas vees ja lisatakse ammoniaagi kontsentreeritud vesilahust. Eraldub nikkel(II)hüdroksiid. Sade lahustatakse ammoniaagi kontsentreeritud vesilahuses. Siis juhitakse lahusest läbi tugev õhuvool 30 - 45 minuti jooksul, et oksüdeerida lahuses lisandina olevaid koobalti ühendeid. Filtreeritakse Büchneri letril. Filtraadile lisatakse juurde lahus, mis on valmistatud ammoniaagi kontsentreeritud vesilahusest ja ammooniumkloriidi kontsentreeritud lahusest võrdsetes ruumalades.



Täielikuks sadestamiseks on vaja 4 g nikkel(II)kloriidi kohta 10 cm<sup>3</sup> seda lahust.

Sadet pestakse dekanteerimisel 1 - 2 korda ammoniaki sisaldava ammoniumkloriidilahusega, ammoniaki sisaldava etanoolilahusega ja lõpuks puhta etanooliga.

Produkt kuivatatakse 40 °C juures ja säilitatakse tiheda korgiga pudelis.

## R e a k t i i v i d j a t ö ö v a h e n d i d

1. Tahked ained: CoO.  
Töövahendid: toruahi, autotrafo, kuumutamistoru (kvartsist või portselanist), laevuke (kvartsist või portselanist), termomeeter või termopaar, Kippi aparaat vesiniku saamiseks, 2 pesupudelit kontsentreeritud väävelhappega.
2. Lahused: CoCl<sub>2</sub>, NaOH, HCl (2 M).
3. Lahused: CoCl<sub>2</sub>.
4. Lahused: CoCl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, HCl (2 M), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M), HNO<sub>3</sub> (2 M).
5. Tahked ained: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O.  
Lahused: HCl (konts.).  
Töövahendid: väike portselantiigel.
6. Lahused: CoCl<sub>2</sub>, broomivesi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 %), HCl (konts.).  
Töövahendid: tsentrifug.
7. Tahked ained: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>, CoCO<sub>3</sub> või Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O.  
Lahused: HNO<sub>3</sub> (2 M), NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (konts.), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (50 %).  
Töövahendid: veevann, Büchneri lehter ja imipudel, seadise õhu läbijuhtimiseks.
8. Lahused: CoCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (konts.), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 %).
9. Lahused: CoCl<sub>2</sub>, KNO<sub>2</sub> (värskelt valmistatud), CH<sub>3</sub>COOH (konts.).
10. Tahked ained: Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Lahused: HCl (2 M).  
Töövahendid: vt. katse 4.

12. Lahused:  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  (konts.), broomivesi.
13. Tahked ained:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .  
Lahused:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96 %).  
Tõõvahendid: Büchneri lehter ja imipudel.
14. Tahked ained:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
Lahused:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (konts.),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96 %).  
Tõõvahendid: seadis õhu läbijuhtimiseks, Büchneri lehter ja imipudel.

## XI. VASK JA HÕBE

d-elementid vask (Cu) ja hõbe (Ag) kuuluvad koos kullaga (Au) I rühma vase alarühma. Nende elementide elektronkonfiguratsioon on  $ns^1(n-1)d^{10}$ . Alarühma elementide oksüdatsiooniaste on I, II ja III, kusjuures kõige iseloomulikum oksüdatsiooniaste vasel on II, hõbedal I ja kullal III. Vase alarühma elementid võivad moodustada nii komplekskatioone kui ka kompleksanioone.

Looduses esineb vask peamiselt ühenditena - vaskpüriit ( $\text{CuFeS}_2$ ), vasklääk ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), kupriit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), malahhiit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). Hõbe esineb peamiselt ehedalt.

Vaske kasutatakse laialdaselt sulamites (pronksid, valgevased, uushõbe, Dewarda sulam jne). Hea elektrijuhtivuse tõttu kasutatakse vaske elektrijuhtides, hõbedat metallide katmiseks (hõbetamine) ja sulamites.

Vask ja hõbe on keemiliselt inertiivsed. Kõige kergemini reageerivad nad halogeenidega (vask tavalisel, hõbe kõrgemal temperatuuril). Hapnikuga reageerib vahetult ainult vask.

Et Cu ja Ag asuvad metallide aktiivsuse reas vesinikust paremal, siis võivad happed neid oksüdeerida ainult oma aniooni toimele. Cu ja Ag reageerivad lämmastikhappe ja kontsentreeritud väävelhappega. Oksüdeerijate puudumisel on vask ja hõbe leeliste suhtes püsivad.

Must  $\text{CuO}$  on vees praktiliselt lahustumatu. Helesinise

värvusega  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (samuti ei lahustu vees) saadakse kaudselt. Värskest valmistatud  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  reageerib leeliste kontsentreeritud lahustega kõrgemal temperatuuril. Tekkivaid ühendeid nimetatakse kupraatideks(II).

Veevaba  $\text{CuSO}_4$  on valge värvusega, kristallhüdraat (näiteks  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) sinine.

$\text{Cu}_2\text{O}$  on vees praktiliselt lahustumatu punase värvusega ühend.  $\text{CuOH}$  on keskmise tugevusega alus.

Vask moodustab palju kompleksühendeid, nagu  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  jt.

$\text{Ag}_2\text{O}$  on pruuni värvusega termiliselt vähepüsiv ühend. On tuntud ka  $\text{AgOH}$ , mis kuulub tugevate aluste hulka. Ühend on vähepüsiv.

Üks tähtsamaid hõbedaühendeid on  $\text{AgNO}_3$ . Seda kasutatakse arstiteaduses ("põgukivi" nime all) ja peeglitööstuses. Hõbenitraat on lähteaineks paljude teiste hõbedaühendite saamisel.

Suure tähtsusega on hõbeda halogeniidid. Need ei lahustu vees ega reageeri hapetega. Halogeniidid lagunevad valguse toimel, kusjuures eraldub metalliline hõbe. See on fotograafilise protsessi aluseks. Hõbeda halogeniidid reageerivad ammoniaakhüdraadi- ja naatriumtiosulfaadilahustega, moodustades kompleksühendi:



## K a t s e d

### 1. Metalse vase omadused

Töö teostada tõmbekapis!

3 - 5 tilgale vesinikkloriidhappe, väävelhappe ja lämmastikhappe lahjendatud ja kontsentreeritud lahustele erinevates katseklaasides (kokku 6 katseklaasi) lisatakse väike vaselaastuke.

Jälgida reaktsiooni külmalt ja soojendamisel.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

## 2. Vask(I)oksiidi saamine ja omadused

2 - 3 cm<sup>3</sup> vask(II)sulfaadilahusele lisatakse naatriumhüdrosiidilahuse liig ja 2 - 3 cm<sup>3</sup> glükoosilahust, segatakse hästi ja kuumutatakse. Moodustub kollakasoranž sade, mis tugeval kuumutamisel muutub punaseks vask(I)oksiidi tekke tõttu.

Reaktsioon kulgeb võrrandi järgi



Teha kindlaks, kas vask(I)oksiid reageerib vesinikkloriidhappe ja ammoniaakhüdraadi kontsentreeritud lahustes.

Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

## 3. Vask(II)hüdrosiidi saamine ja omadused

1 cm<sup>3</sup> vasksulfaadilahusele lisatakse tilkhaaval naatriumhüdrosiidi lahjendatud lahust. Moodustub sinine sültjas sade.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Sade jagatakse erinevates katseklaasides kahte võrdsesse ossa. Ühele osale lisatakse lahjendatud vesinikkloriidhapet, teisele kuuma leelise kontsentreeritud lahust.

Millised on tulemused? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

## 4. Vask(II)oksiidi saamine ja omadused

A. Uuesti saadakse vask(II)hüdrosiidi sade (eespool kirjeldatud viisil). Lahus eraldatakse sademest tsentrifuugimisel ja sadet pestakse destilleeritud veega.

Katseklaasi vask(II)hüdrosiidi sademega kuumutatakse. Milline aine tekib? Teha kindlaks, kas sade "lahustub" lahjendatud vesinikkloriidhappes.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

B. Väikesesse portselantiiglisse kaalutakse 0,1 g pulbrilist vaske. Tiigel asetatakse muhvelahju ja kuumutatakse 2 - 3 tundi temperatuuril 700 - 800 °C.

Milline aine tekkis?

Milline aine saadakse kuumutamisel üle 1000 °C?

#### 5. Vask(II)kloriidi valmistamine

Väikesesse keeduklaasi (või portselankaussi) valatakse 15 cm<sup>3</sup> vett, 15 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud vesinikkloriidhapet ja 5 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud lämmastikhapet. Lahusesse viiakse 5 g vaselaastukesi (või vasktraati). Kui reaktsioon hakkab lõppema, siis kuumutatakse segu veevannil. Saadud lahus filtreeritakse, aurutatakse kokku 1/3 ruumalani ja lastakse jahutada. Kristallid eraldatakse filtreerimisel (Büchneri leht-ril), kuivatatakse kuivatuskapis temperatuuril 30 °C.

Vask(II)kloriidi hoitakse hoolikalt suletud nõus.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 6. Vask(I)kloriidi valmistamine

2 - 3 cm<sup>3</sup> vask(II)kloriidi kontsentreeritud lahusele lisatakse 1 - 2 tilka kontsentreeritud vesinikkloriidhapet ja seejärel pisut vaselaaste. Kuumutatakse seni, kuni mõni tilk vette valatud lahust ei anna taevasinist värvust.

Siis valatakse vedelik veega täidetud katseklaasi. Saadeneb vask(I)kloriid.

Teha kindlaks, kas saadud aine reageerib vesinikkloriidhappe ja ammoniaakhüdraadi kontsentreeritud lahustes.

Missugused on tulemused?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

#### 7. Vask(II)kompleksühend

A. 3 - 4 tilgale vask(II)sulfaadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka ammoniaakhüdraadi kontsentreeritud lahust. Saadeneb rohekassinine vaskhüdrosiidsulfaat.

Nüüd lisatakse tilkhaaval  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  liig. Mis toimub?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

B. 3 - 4 tilgale vask(II)sulfaadilahusele lisatakse 2 - 3 tilka kollase veresoola lahust. Tekib punakaspruun sade. Sade eraldatakse tsentrifuugimisel. Siis lisatakse sademele mõned tilgad  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kontsentreeritud lahust. Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 8. Hõbe(I)oksiidi saamine

1  $\text{cm}^3$  0,1 M hõbenitraadilahusele lisatakse 1  $\text{cm}^3$  0,1 M naatriumhüdroksiidilahust. Sadet pestakse veega (tsentrifuugimisel) ja kuivatatakse õhu käes.

Osa saadud ainet viiakse teise katseklaasi ja kuumutatakse.

Esimesele osale tekkinud ainele lisatakse ammoniaakhüdraadi kontsentreeritud lahust.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### 9. Hõbeda kompleksühendid

A. 1 - 2 tilgale hõbenitraadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka lahjendatud vesinikkloriidhapet. Tsentrifugeerimisel eraldatakse lahus sademest. Sademele lisatakse ammoniaakhüdraadi kontsentreeritud lahust. Mispärast sade lahustub?

Nüüd lisatakse katseklaasi tilkhaaval lahjendatud lämmastikhapet. Mis toimub?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

B. Uuesti saadakse  $\text{AgCl}$  sade. Sademele lisatakse tilkhaaval naatriumtiosulfaadilahust sademe täieliku lahustumiseni.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 10. Hõbepeegli saamine

Hoolikalt pestud katseklaasi valatakse hõbenitraadilahust. Lisatakse ammoniaakhüdraadi kontsentreeritud lahust algul tekkiva sademe lahustumiseni. Peale seda lisatakse 10%-list glükoosi- (või formaliini-) lahust. Segu kuumutatakse veevannil. Mõne minuti möödumisel kattuvad katseklaasi seesmised seinad läikiva metalse hõbedakihihiga.

Mispärast oli vajalik glükoosi lisamine?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

### R e a k t i i v i d   j a   t ö ö v a h e n d i d

1. Tahked ained: vask (laastud).

Lahused:  $\text{HCl}$  (2 M ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M ja konts.),  $\text{HNO}_3$  (2 M ja konts.),  $\text{NaOH}$  (konts.).

2. Lahused:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  (10 %),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (konts.).

3. Lahused:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  (10 % ja konts.),  $\text{HCl}$  (2 M).

4. Tahked ained: vask (pulber).

Lahused:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  (10 %),  $\text{HCl}$  (2 M).

Töövahendid: väike portselantiigel.

5. Tahked ained: vask (laastud või traat).

Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{HNO}_3$  (konts.).

Töövahendid: veevann, Büchneri lehter ja imipudel.

6. Tahked ained: vask (laastud).

Lahused:  $\text{CuCl}_2$  (konts.),  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (konts.).

7. Lahused:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (konts.),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

8. Lahused:  $\text{AgNO}_3$  (0,1 M),  $\text{NaOH}$  (0,1 M),  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (konts.).

9. Lahused:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  (2 M),  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (konts.),  $\text{HNO}_3$  (2 M),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

10. Lahused:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (konts.),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (10 %) või formaliin.

Töövahendid: veevann.

### XII. TSINK, KAADMIUM JA ELAVHÕBE

Tsink (Zn), kaadmium (Cd) ja elavhõbe (Hg) moodustavad elementide perioodilisuse süsteemis teise rühma kõrvalalalühma. Elemendid on täielikud elektronanaloogid  $ns^2(n-1)d^{10}$ . Et igaüks neist on oma perioodi viimane d-element, on neil energianivoo d-alanivoo täielikult stabiliseerunud. Seetõttu erinevad tsink ja tema analoogid teistest d-elementidest ning nende omadused sarnanevad mõnevõrra suurte perioodide p-elementide omadustega.

Nende elementide oksüdatsiooniaste on II. Elavhõbedal esineb ka oksüdatsiooniaste I, sest radikaalis  $Hg_2^{2+}$  on elavhõbeda aatomid omavahel seotud kovalentse  $-Hg-Hg-$  sidemega.

Alarühma elemendid on vähem aktiivsed kui II rühma elemendid. Looduses leidub neid vähem kui leelismuldmetalle. Tsiingi tähtsamad maagid on tsinkhelk ( $ZnS$ ) ja galmei ( $ZnCO_3$ ), kaadmiumi leidub looduses peamiselt sulfiidina ning koos tsiingiga, elavhõbedat kinaverina ( $HgS$ ).

Suurem osa toodetud metallilisest tsiingist kasutatakse raua katmiseks, et kaitsta rauda korrosiooni eest, ning sulamites. Kaadmium kuulub kergestisulavate sulamite koostisse. Elavhõbedat kasutatakse elektrotehnikas, elektrimõõteriistades, termomeetrites jne.

Zn, Cd ja Hg on hõbevalged metallid. Niiskes õhus kattuavad nad oksiidikihihiga. Kõik metallid on kergesti sulavad. Elavhõbe on ainus metall, mis on tavalisel temperatuuril vedelas olekus. Ta annab paljude metallidega sulameid - amalgaame.

Hapnikuga reageerides moodustab tsinkoksiidi  $ZnO$ . Kuu-  
mutamisel muutub  $ZnO$  kollaseks (muutub struktuur), jahtumisel taastub valge värvus. Vees on  $ZnO$  vähe lahustuv.  $ZnO$  reageerib hapetega, kusjuures tekivad vastavad soolad. Tsinkoksiidi kasutatakse valge värvi valmistamiseks (nimetatakse tsinkvalgeks) ja mujal.  $Zn(OH)_2$  on amfoteerne. Happelisele funktsioonile vastavaid soolasid nimetatakse tsinkaatideks.



ZnS on valge värvusega. Tsink moodustab ka kompleksühendeid, milles kompleksimoodustaja koordinaatsiooni arvud on 4 ja 6.

Kaadmiumi ühenditel on teatud analoogia tsingi ühenditega.  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  on valge värvusega vees lahustumatu ainult aluseliste omadustega aine.

Kollane CdS leiab kasutamist värvina. Kaadmiumi tugevate hapete soolad lahustuvad vees hästi, nõrkade hapete soolad on vähelahustuvad.

Kaadmium moodustab kompleksühendeid.

Elavhõbeda aurude pikaajaline sissehingamine tekitab raskeid haigusnähte, mis võivad lõppeda nõdrameelsusega. Kõik elavhõbeda üendid on mürgised.

Elavhõbe(II)oksiid laguneb kuumutamisel:



Elavhõbe(II)kloriidi nimetatakse sublimateks ( $\text{HgCl}_2$ ), elavhõbe(I)kloriidi kalomeliks ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). Mõlemaid ühendeid kasutatakse meditsiinis ja mujal.

## K a t s e d

### 1. Metalse tsingi omadused

A. Väikesele tsingitükikesele lisatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> lahjendatud vesinikkloriidhapet. Teisel katsel kasutatakse lahjendatud happe asemel kontsentreeritud vesinikkloriidhapet.

B. Uurida samal viisil tsingi suhtumist lahjendatud ja kontsentreeritud väävelhappesse.

C. Väikesele tsingitükikesele lisatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> 0,2 M lämmastikhapet. Lahust loksutatakse ja jäetakse 10 minutiks seisma. Reageerimata tsingi eraldamiseks valatakse lahus teise katseklaasi. Selles lahuses teostatakse reaktsioon  $\text{NH}_4^+$ -ioonile.

D. Uurida kontsentreeritud lämmastikhappe toimet tsingisse.

E. Väikesele tsingitükikesele valatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> 10%-list NaOH-lahust. Katseklaas suletakse korgiga, mida läbib kapillaariga lõppev klaastoru, kuumutatakse kergelt. Erelduv gaas kogutakse teise katseklaasi ja süüdatakse põleti leegis.

Milline gaas eraldub?

Kirjutada kõik reaktsioonide võrrandid.

## 2. Tsinkoksiidi saamine ja omadused

A. Portselantiiglis kuumutatakse väikest tsingitükikest. Mis toimub?

B. Portselantiiglis asetatakse 0,05 g tsingitükikese, mis määrastatakse veega. Nüüd valatakse tiiglisse tilkhaaval kontsentreeritud lämmastikhapet. Soojendatakse ettevaatlikult, vältides tiigli sisu väljapritsimist. Lämmastikhapet lisatakse seni, kuni kõik tsink on reageerinud. Mis aine tekkis?

Tiiglit kuumutatakse tugevasti, kuni aurude eraldumine lõpeb. Kas tekkinud aine lahustub vees, lahjendatud vesinikkloriidhappes ja leelise lahjendatud lahuses?

Kirjutada kõik reaktsioonide võrrandid.

## 3. Tsinkhüdroksiidi saamine ja omadused

1 cm<sup>3</sup> tsinksulfaadilahusele valatakse tilkhaaval naatriumhüdroksiidi lahjendatud lahust kuni sademe tekkimiseni.

Saadud sade koos lahusega jagatakse kahte katseklaasi. Esimesele osale lisatakse lahjendatud vesinikkloriidhapet, teisele naatriumhüdroksiidi lahjendatud lahust liias.

Millised järeldused võib teha tsinkhüdroksiidi omaduste kohta?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

#### 4. Tsingi kompleksühendid

1 tilgale tsinksulfaadilahusele lisatakse ammoniaakhüdraadilahust, kuni algul tekkinud sade lahustub. Moodustub kompleksühend  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 5. Tsinksulfiidi saamine ja omadused

A. 1 - 2 cm<sup>3</sup> tsinksulfaadilahusele lisatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> ammooniumsulfiidilahust. Tekib valge sade.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. Sade eraldatakse lahusest (tsentrifuugimisel) ja jagatakse eri katseklaasides kahte ossa. Ühele osale lisatakse lahjendatud vesinikkloriidhapet, teisele etaanhapet.

Anda katse selgitus.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

C. 1 - 2 cm<sup>3</sup> tsinksulfaadilahusesse juhitakse gaasilise divesiniksulfiidi vool. Selgitada, mispärast tekib nüüd sadet vähem kui ammooniumsulfiidi lisamisel. Eraldada lahus sademest. Tsentrifugaadile lisatakse veidi naatriumetanaadilahust.

Milline aine sadeneb?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

#### 6. Tsinkloriidi kristallhüdraadi valmistamine

Töö teostada tömbekapis!

Väikesele tsiingitükikesele portselantiiglis lisatakse tilkhaaval vesinikkloriidhapet (1:1). Tiiglit soojendatakse ettevaatlikult. Vältida tiigli sisu väljapritsimist! Hapet lisatakse seni, kuni kogu tsink on reageerinud. Lahust aurutatakse kristallisatsiooni alguseni. Milline aine tekkis?

## 7. Metalse kaadmiumi valmistamine

Katseklaasi valatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> 40%-list kaadmiumsulfaadilahust ja sellesse asetatakse väike tsingitükike. Mis toimub?

20 - 30 minuti möödumisel eemaldatakse reageerimata tsink. Kaadmium eraldatakse tsentrifuugimisel, pestakse kuumas vees ja kuivatatakse toatemperatuuril.

Uurida kaadmiumi suhtumist vesinikkloriidhappe, värvetahappe ja lämmastikhappe lahjendatud ning kontsentreeritud lahustesse külmalt ja kuumutamisel.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

Katse viimane osa teostada tõmbekapis!

## 8. Kaadmiumoksiidi saamine ja omadused

Puhkpõletil raudtiiglis kuumutada tugevasti 0,01 g metalset kaadmiumi.

Teha kindlaks, kas tekkinud kaadmiumoksiid lahustub lahjendatud vesinikkloriidhappes ning leelise lahjendatud lahuses. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

## 9. Kaadmiumhüdroksiidi saamine ja omadused

1 tilgale kaadmiumsulfaadilahusele klaasplaadil lisatakse tilkhaaval leelise lahjendatud lahust kuni sademe tekkimiseni. Kas kaadmiumhüdroksiid reageerib lahjendatud vesinikkloriidhappes ja leelise liias?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

## 10. Kaadmiumsulfiidi teke

1 tilgale kaadmiumsulfaadilahusele lisatakse 1 tilk H<sub>2</sub>S-vett. Tekib kollase värvusega sade. Lisada sademele vesinikkloriidhappe lahjendatud lahust.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 11. Kaadmiumi kompleksühendid

1 tilgale kaadmiumsulfaadilahusele klaasplaadil lisatakse tilkhaaval kontsentreeritud ammoniaakhüdraadilahust algul tekkinud sademe lahustumiseni.

Kirjutada reaktsiooni võrrand, arvestades, et moodustub  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ .

### 12. Elavhõbe(II)oksiidi valmistamine

A. Punane modifikatsioon.

Töö teostada tõmbekapis!

Raskesti sulavasse katseklaasi asetatakse 0,1 g elavhõbe(II)nitraati. Kuumutatakse ettevaatlikult, et temperatuur ei tõuseks üle 340 °C.

Kui reaktsioon on lõppenud, siis pestakse saadud ainet tugevasti lahjendatud naatriumhüdroksiidilahusega, edasi vee- ja lõpuks vähese hulga etanooliga.

Preparaat kuivatatakse õhu käes toatemperatuuril.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. Kollane modifikatsioon.

Katseklaasi valatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> naatriumhüdroksiidilahust, lisatakse 0,5 - 1 cm<sup>3</sup> 1 M elavhõbe(II)nitraadilahust ja segatakse hoolikalt. Katseklaas jäetakse üheks tunniks seisma. Sade eraldatakse tsentrifuugimisel, kuivatatakse musta paberiga kaetud eksikaatoris kontsentreeritud väävelhappe kohal.

Preparaat hoitakse musta paberiga kaetud pudelis.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 13. Elavhõbe(I)oksiid

Klaasplaadile viiakse 1 tilk elavhõbe(I)nitraadilahust ja lisatakse 1 cm<sup>3</sup> leelise lahjendatud lahust.

Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 14. Kalomeli teke

1 tilgale elavhõbe(I)nitraadilahusele lisatakse 2 tilka lahjendatud vesinikkloriidhapet. Sadestub valge kalomel.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 15. Elavhõbeda soolade omadused

Eraldi katseklaasides lahustatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> vees mõni kristallike elavhõbe(II)nitraati ja elavhõbe(I)nitraati.

Uruida lahuste reaktsiooni lakmuspaberiga.

Kirjutada hüdroolüüsireaktsiooni võrrandid.

#### 16. Elavhõbeda kompleksühendid

A. 1 tilgale elavhõbe(I)nitraadilahusele lisatakse tilkhaaval kaaliumjodiidilahust. Esialgu sadestub kollakasroheline Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, mis edasisel kaaliumjodiidi lisamisel lahustub.

Tekib K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] ja eraldub metalne elavhõbe.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

B. 1 tilgale elavhõbe(I)nitraadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka ammoniaakhüdraadilahust.

Teostada analoogiline katse, kusjuures elavhõbe(I)nitraadi asemel kasutada elavhõbe(II)nitraadilahust.

Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

# Reaktiivid ja töövahendid

1. Tahked ained: tsink (tükikesed).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (2 M ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M ja konts.),  $\text{HNO}_3$  (0,2 M, 2 M ja konts.),  $\text{NaOH}$  (10 %).
2. Tahked ained: tsink (tükikesed).  
Lahused:  $\text{HNO}_3$  (konts.),  $\text{HCl}$  (2 M),  $\text{NaOH}$  (10 %).  
Töövahendid: väike portselantiigel.
3. Lahused:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  (10 %),  $\text{HCl}$ .
4. Lahused:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
5. Lahused:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  (2 M),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (lahj.),  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .  
Töövahendid: Kippi aparaat  $\text{H}_2\text{S}$  saamiseks.
6. Tahked ained: tsink (tükikesed).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (1:1).  
Töövahendid: väike portselantiigel.
7. Tahked ained: tsink (tükikesed).  
Lahused:  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{HCl}$  (2 M ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M ja konts.),  $\text{HNO}_3$  (2 M ja konts.).
8. Tahked ained: kaadmium (pulber).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (2 M),  $\text{NaOH}$  (10 %).  
Töövahendid: väike raudtiigel, puhkpõleti.
9. Lahused:  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{HCl}$  (2 M),  $\text{NaOH}$  (10 %).
10. Lahused:  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ -vesi,  $\text{HCl}$  (2 M).
11. Lahused:  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (konts.).
12. Tahked ained:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .  
Lahused:  $\text{NaOH}$  (tugevasti lahjendatud ja 10 %),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96 %),  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (1 M).  
Töövahendid: raskesti sulavast klaasist katseklaas, konts. väävelhappega täidetud eksikaator.
13. Lahused:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaOH}$  (10 %).
14. Lahused:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HCl}$  (2 M);
15. Tahked ained:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .
16. Lahused:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (konts.).

### XIII. TINA JA PLII

Tina (Sn) ja plii (Pb) kuuluvad germaaniumi alarühma. p-elementidest koosnev alarühm kuulub perioodilisuse süsteemi IV rühma. Nende elementide valentsielektronideks on  $s^2p^2$ -elektronid.

Germaaniumi iseloomulik oksüdatsiooniaste on IV, pliil II. Tinal on mõlemad oksüdatsiooniastmed peaaegu võrdväärsed, kuigi Sn(IV) ühendid on mõnevõrra püsivamad. Tina tähtsaim mineraal on kassiteriit ( $\text{SnO}_2$ ). Plii esineb tavaliselt galeniidina ( $\text{PbS}$ ). Pliid kui uraani ja tooriumi radioaktiivse lagunemise lõppsaadust sisaldavad ka uraani ja tooriumi maagid.

Tina kasutatakse tinatamiseks, et kaitsta rauda korrosiooni eest. Tähtsad on väga paljud sulamid, nagu pronkseid (sulamid vasega), trükimetall (tina-, antimoni- ja pliisulam). Tina (samuti plii) kuulub happekindlate sulamite koostisse. Pliid kasutatakse veel akudes, kuulides, mürskudes ning kaitseks röntgenikiirguse ja radioaktiivse kiirguse vastu.

Plii ja tema ühendid on mürgised. Pliimürgitus esineb kutsehaigusena inimestel, kes alaliselt töötavad pliisulamite või preparaatidega (näiteks ladujad). Tina on polümorfne. Tavaline  $\beta$ -modifikatsioon (nn. valge tina) on kõrgevalge metall, stabiilne temperatuuril üle  $13,2^\circ\text{C}$ . Jahtumisel läheb tina üle  $\alpha$ -modifikatsiooni (hall tina). Üleminekule kaasneb suur ruumala kasv ning tina pudenemine pulbriks.

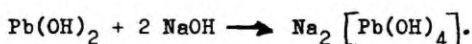
Sn ja Pb on tavalistes tingimustes vee ja õhu suhtes püsivad. Kõrgemal temperatuuril nad reageerivad enamiku mittemetallidega. Seejuures moodustuvad Sn(IV) ja Pb(II) ühendid. Hapetest reageerib plii lahjendatud lämmastikhappe ja kontsentreeritud vävelhappega. Parimaks lahustiks tinale on kuningvesi. Kuumutamisel reageerivad need metallid leeliste



vesilahustega:

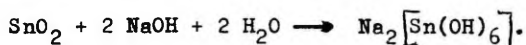


Oksüdatsiooniaste II on iseloomulik pliile ja avaldub tema mitmesugustes ühendites. Enamikus on need kristalsed ained. Välja arvatud  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ja  $\text{Pb}[\text{SiF}_6]$ , lahustuvad nad vees halvasti.  $\text{PbO}$  esineb kahes modifikatsioonis - kollane ja punane.  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  saadakse kaudselt, on amfoteerne, kusjuures aluselised omadused on ülekaalus. Happelisele funktsioonile vastavaid sooli nimetatakse plumbaatideks (II), näiteks



Musta värvusega  $\text{SnO}$  on vees praktiliselt lahustumatu.  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  saadakse kaudselt. See on amfoteerne ühend. Happelisele funktsioonile vastavaid sooli nimetatakse stannaatideks (II).

$\text{SnO}_2$  on valge värvusega raskestisulav ühend, mis vees ei lahustu.  $\text{SnO}_2$  reageerib suhteliselt kergesti leelistega, moodustub stannaat (IV):



Tina (IV) oksidi hüdraat esineb 2 vormis -  $\alpha$ -tinahape (reageerib kontsentreeritud vesinikkloriidhappe ja leelistega) ning  $\beta$ -tinahape (ei reageeri).

$\text{SnCl}_4$  on värvuseta vedelik, mis vee toimel hüdrolyüsib.  $\text{SnS}_2$  on kollase,  $\text{SnS}$  pruuni värvusega. Esimene moodustab sulfoosulasid, teine mitte.  $\text{PbO}_2$  on tumepruuni värvusega, vees lahustumatu tugev oksüdeerija.  $\text{Pb}(\text{IV})$  hüdroksiid on amfoteerne. Happelisele funktsioonile vastavaid soolasid nimetatakse plumbaatideks (IV).

Ühendit  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  võib vaadelda kui plii (II) ortoplumbaati (IV) -  $\text{Pb}_2\text{PbO}_4$ . Seda ühendit nimetatakse ka menningiks ja kasutatakse raudesemete katmiseks korrosiooni vastu.

Ühendit  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  võib vaadelda metallplii (IV) happe soolana -  $\text{PbPbO}_3$ .

## K a t s e d

### 1. Metalse tina saamine

1 - 2 cm<sup>3</sup> tina(II)kloriidilahusele lisatakse tükike tsinki. Kirjeldada toimuvat. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 2. Metalse tina omadused

A. Raudlusikal olevat väikest tinatükikest kuumutatakse puhkpõletil. Milline ühend moodustub?

B. Portselantiiglis valatakse 0,1 g tinale 2 - 3 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud vesinikkloriidhapet. Kuumutatakse. Kui suurem osa metalli on reageerinud, siis eraldatakse lahus metalli jääkidest, kontsentreeritakse aurutamisega ja jäetakse kristalliseeruma. Kristallid eraldatakse lahusest ja kuivatatakse filterpaberi vahel.

Töö teostada tõmbekapis!

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

C. Väikesele tinatükikesele eri katseklaasides lisatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> väävelhappe kontsentreeritud ja lahjendatud lahust.

Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

D. Väikesele tinatükikesele lisatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> lahjendatud lämmastikhapet (0,4 M). Kui reaktsioon on toimunud 10 - 15 minutit, siis valatakse lahus metallilt teise katseklaasi. Tõestada, et reaktsiooni tulemusel on tekkinud ammoniumi sool.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

E. Töö teostada tõmbekapis!

Väikesele tinatükikesele valatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud lämmastikhapet. Kuumutatakse keemiseni. Millise võrrandi järgi toimub reaktsioon?

F. Väikest tinatükikest keedetakse katseklaasis naatriumhüdrosiidilahusega. Katseklaasi sisu lahjendatakse veega. Tekkiv sade jagatakse kahte katseklaasi. Ühele osale lisatakse kontsentreeritud vesinikkloriidhapet, teisele naatriumhüdrosiidi kontsentreeritud lahust.

Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

### 3. Tina(II)oksiidi saamine

1 - 2 cm<sup>3</sup> tina(II)kloriidilahusele lisatakse ammoniaak-hüdraadilahust, kuni sadet enam ei teki. Sadet pestakse tsentrifuugimisel veega seni, kuni pesuvees enam ei tõestu Cl<sup>-</sup> (proov hõbenitraadiga). Tina(II)hüdrosiidi kuivatatakse kuivatuskapis temperatuuril 70 - 80 °C. Nüüd asetatakse saadud aine portselanlaevukesse, viimane kuumutamistorusse. Torust tõrjutakse õhk välja kuiva süsinikdioksiidiga. Enne torusse juhtimist läbib süsinikdioksiid koos kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudeli.

Põletitega kuumutatakse toru laevukese kohalt kogu aeg süsinikdioksiidi edasi juhtides kuni veeauru täieliku eraldumiseni.

Millise värvusega on tekkinud tina(II)oksiid?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 4. Tina ühendid väävliga

1 - 2 cm<sup>3</sup> tina(II)kloriidilahusesse juhitakse gaasilise divesiniksulfiidi vool. Sadeneb tina(II)sulfiid. Teha kindlaks, kas sade reageerib vesinikkloriidhappega.

SnS sade saadakse uuesti. Tsentrifuugimisel eraldatakse sade lahusest, pestakse veega Cl<sup>-</sup> eraldamiseks (proov hõbenitraadiga). Sade jagatakse kahte ossa. Esimesele osale lisatakse ammooniumsulfiidilahust, teisele osale ammooniumpersulfiidilahust.

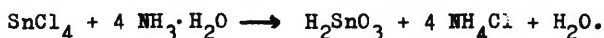
Millised on tulemused?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

## 5. Tinahapped

A. 1 - 2 cm<sup>3</sup> tina(IV)kloriidilahusele lisatakse tilkhaaval ammoniaakhüdraadilahust. Moodustub valge mahukas  $\alpha$ -tinahappe sade. Pesta sadet veega (tsentrifuugimisel) Cl<sup>-</sup> eemaldamiseks.

Reaktsioon kulgeb võrrandi järgi



Sade jagatakse kahte ossa, ühele osale lisatakse kontsentreeritud vesinikkloriidhapet, teisele kontsentreeritud ammoniaakhüdraadilahust. Sade lahustub mõlemal juhul. Kas need omadused säilivad peale H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> kauaaegset seismist või keetmist?

Teha vastavad katsed. Millised on tulemused?

B. 0,1 g metalsele tinale lisatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud lämmastikhapet. Tekkinud sadet pestakse veega (tsentrifuugimisel). Teha kindlaks, kas sade lahustub kontsentreeritud vesinikkloriidhappes ja naatriumhüdroksiidi kontsentreeritud lahuses.

## 6. Tina(IV)kloriidi valmistamine

Töö teostada tõmbekapis!

Tina(IV)kloriidi saamiseks kasutatakse joonisel 5 toodud seadist. Metalne tina asetatakse destillatsioonikolbi (1). Viimane on ühendatud vastuvõtjaga (3). Destillatsioonikolb on varustatud toruga (4), millest väljub osa kloori. Torule (4) asetatakse kaltsiumkloriiditoruke. Kolb (5) on kaitses selle eest, et vedelik destillatsioonikolvist ei liiguks vastassuunas. Tina asetatakse kolbi niipalju, et see ulatuks 1 - 2 cm allapoole toru (2). Tina määratakse tina(IV)kloriidiga nii, et toru (6) oleks vedeliku sees. Nüüd juhitakse toru (7) kaudu destillatsioonikolbi kuiv kloori

vool. Kloori kuivatamiseks juhitakse see läbi kahe pesupude-  
li, mis on täidetud kontsentreeritud väävelhappega.

Kui reaktsioon algab, siis jahutatakse nõu (1) veega.  
Tina(IV)kloriid valgub vastuvõtjasse (3).

Saagis on peaaegu kvantitatiivne.

#### 7. Plii eraldamine lahusest metalse tsingiga

2 - 3 cm<sup>3</sup> pliietanaadilahusele lisatakse tükike tsinki.  
Mis toimub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### 8. Plii omadused

A. Pliitükikest lõigatakse noaga. Lõikekoha läikiv pind  
tuhmub kiiresti. Mispärast?

B. Tükike pliid sulatatakse raudlusikas puhkpõleti lee-  
gis. Milline ühend moodustub?

C. Võetakse 6 katseklaasi. Neisse valatakse 1 - 2 cm<sup>3</sup>  
järgmisi lahuseid: esimesse vesinikkloriidhappe lahjendatud  
lahust, teise vesinikkloriidhappe kontsentreeritud lahust,  
kolmandasse väävelhappe lahjendatud lahust, neljandasse vää-  
velhappe kontsentreeritud lahust, viiendasse lämmastikhappe  
lahjendatud lahust ja kuuendasse lämmastikhappe kontsentree-  
ritud lahust.

Igasse katseklaasi lisatakse väike tükike pliid.

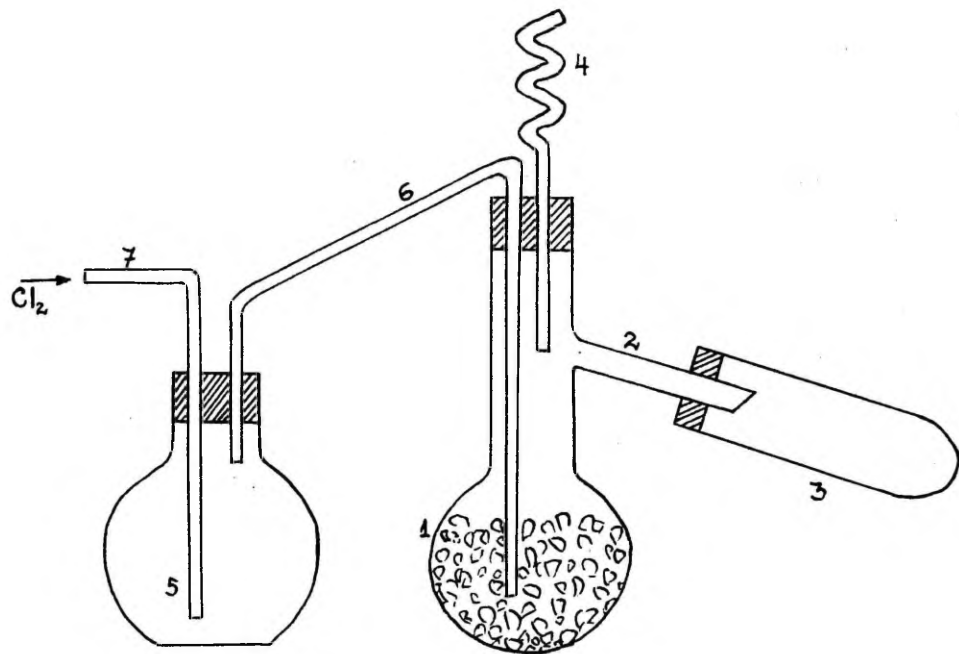
Kuidas plii reageerib hapetega?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

C. 1 - 2 cm<sup>3</sup> leelise kontsentreeritud lahusele lisatakse  
pliiitükike. Keedetakse.

Milline ühend moodustub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.



Joonis 5.

## 9. Metalse plii saamine

5 g plii(II)oksiidi segatakse hoolikalt 0,5 g süepulbriga. Plii(II)oksiidi kuivatatakse eelnevalt kuivatuskapis temperatuuril 100 °C, sütt kuumutatakse kaanega suletud raudtiiglis. Segu viiakse portselantiiglisse, kaetakse süekihiga ja kuumutatakse temperatuuril 800 °C. 15 - 20 minuti pärast segatakse tiigli sisu süepulgaga ja kuumutatakse veel 30 - 40 minutit. Sula plii valatakse samott-taldrikule. Lastakse jahtuda. Metall kaalutakse ja arvutatakse saagise protsent.

## 10. Plii(II)hüdroksiidi saamine ja omadused

1 - 2 ml pliinitraadilahusele lisatakse tilkhaaval leeliselahust kuni valge sademe tekkeni.

Sade jagatakse kahte ossa, ühele osale lisatakse lahjendatud lämmastikhapet, teisele osale leelise lahjendatud lahuse liig.

Missugused on tulemused?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

## 11. Plii(II)soolad

A. 3 - 5 tilgale pliinitraadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka lahjendatud vesinikkloriidhapet. Tekib valge sade. Kuumutada lahust sademega. Kas  $PbCl_2$  lahustub kuumutamisel?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. 3 - 5 tilgale pliinitraadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka lahjendatud väävelhapet.

Teha kindlaks, kas sade lahustub kontsentreeritud väävelhappes?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

C. 1 - 2 cm<sup>3</sup> pliinitraadilahusele lisatakse kaaliumjodiidilahust kuni sademe tekkeni. Sadet koos lahusega kuumutatakse sademe lahustumiseni. Lühiajalisel seismisel (võib

ka kraaniveega jahutada) tekivad kuld kollased kristallid.  
Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 12. Pliidioksiidi saamine

A. 0,1 g  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  tšüldeldakse kuumutamisel lahjendatud lämmastikhappega. Milline aine tekib? Tsentrifugimisel eraldatakse sade lahusest ja pestakse algul lahjendatud lämmastikhappega ja siis veega. Saadud aine kuivatatakse kuivatuskapis temperatuuril 105 °C.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. 1  $\text{cm}^3$  läbipaistvale küllastatud kloorlubjalahusele lisatakse 1  $\text{cm}^3$  36%-list pliietanaadilahust. Pliietanaadilahust kuumutatakse eelnevalt temperatuurini 50 °C. Lisamise ajal segatakse pidevalt.

Reaktsioonisegu kuumutatakse temperatuurini 110 °C.

Eraldunud sadet pestakse veega ning kuivatatakse kuivatuskapis temperatuuril 105 °C.

## 13. Pliidioksiidi omadused

A. Väikesele pliiidioksiidi hulgale lisatakse mõni tilk kontsentreeritud vesinikkloriidhapet.

Milline gaas eraldub?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

B. 1  $\text{cm}^3$  0,1 M mangaan(II)sulfaadilahusele, mis on hapustatud lahjendatud väävelhappega, lisatakse veidi pliiidioksiidi ja kuumutatakse. Mispärast muutub lahuse värvus?

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## 14. $\text{Pb}_3\text{O}_4$ saamine ja omadused

Väikeses portselantiiglis kuumutatakse temperatuuril 400 - 500 °C 0,1 g pliiikarbonaati. Kui soola lagunemine lõpeb, siis jätkatakse kuumutamist samal temperatuuril veel 1 - 2 tundi. Saadud aine viiakse katseklaasi ja keedetakse



mitu korda pliietanaadilahusega. Tsentrifuugimisel eraldatakse sade lahusest ning seda pestakse kuuma veega. Saadud aine kuivatatakse kuivatuskapis temperatuuril 100 °C.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Väikesele osale  $Pb_3O_4$  lisatakse veidi kontsentreeritud vesinikkloriidhapet.

Mis toimub?

#### 15. Plii kompleksühendid - $(NH_4)_2[PbCl_6]$

Portselanuhmris hõõrutakse 15 g plii(II)kloriidi 30 cm<sup>3</sup> kontsentreeritud vesinikkloriidhappega. Moodustunud suspensioon valatakse 0,5 kuupdetsimeetrisse seisukolbi. Kolbi töödeldakse umbris samal viisil veel seni, kuni kõik plii(II)kloriid on suspensiooniks muudetud.

Suspensiooni juhitakse kloorivool, kolbi jahutatakse seejuures jääga ja loksutatakse aeg-ajalt.

Mõne aja möödumisel värvub vedelik kollaseks ning 1 - 2 tunni pärast läheb plii(II)kloriid lahusesse - tekib  $H_2[PbCl_6]$ . Kui selle aja jooksul pole täielikku oksüdatsiooni toimunud, siis lisatakse kontsentreeritud vesinikkloriidhapet ja jätkatakse kloori läbijuhtimist.

Läbipaistev külm  $H_2[PbCl_6]$ -lahus segatakse ammooniumkloriidilahusega. Viimase valmistamiseks lahustatakse 6 g ammooniumkloriidi 60 cm<sup>3</sup> vees.  $NH_4Cl$ -lahust jahutatakse samuti jääga.

Segu jäetakse mõneks tunniks seisma jahutussegusse. Eraldub kollane pulbriline  $(NH_4)_2[PbCl_6]$ . Aine eraldatakse lahusest filtrimisel klaasfiltril. Pestakse absoluutse etanooliga seni, kuni pesuvesi on vaba vesinikkloriidhapest ja kloorist. Siis kuivatatakse aine savitaldrikul eksikaatoris.

Saagis kaalutakse.

Millised on reaktsiooni võrrandid?

## R e a k t i i v i d   j a   t ö ö v a h e n d i d

1. Tahked ained: tsink (tükikesed).  
Lahused:  $\text{SnCl}_2$ .
2. Tahked ained: tina (tükikesed).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 M ja konts.),  $\text{HNO}_3$  (0,4 M ja konts.),  $\text{NaOH}$  (10 % ja konts.).  
Töövahendid: puhkpõleti, raudlusikas, väike portselantiigel.
3. Lahused:  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  
Töövahendid: portselanlaevuke, kuumutamistoru, Kippi aparaat  $\text{CO}_2$  saamiseks, kaks kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudelit.
4. Lahused:  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  (2 M),  $\text{AgNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ .  
Töövahendid: Kippi aparaat  $\text{H}_2\text{S}$  saamiseks.
5. Tahked ained: tina (tükikesed).  
Lahused:  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{HNO}_3$  (konts.)  
 $\text{NaOH}$  (konts.).
6. Tahked ained:  $\text{KMnO}_4$ , tina (graanulitena),  $\text{CaCl}_2$ .  
Vedelikud:  $\text{SnCl}_4$ .  
Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.).  
Töövahendid: seadis kloori saamiseks, 2 pesupudelit kontsentreeritud väävelhappega, destillatsioonikolb, klaastoru, vastuvõtja (katseklaas),  $\text{CaCl}_2$ -toruke.
7. Tahked ained: tsink (graanulitena).  
Lahused:  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .
8. Tahked ained: plii (tükikesed).  
Lahused:  $\text{HCl}$  (2 M ja konts.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M ja konts.),  $\text{HNO}_3$  (2 M ja konts.),  $\text{NaOH}$  (konts.).
9. Tahked ained:  $\text{PbO}$ , sõepulber.  
Töövahendid: kaanega raudtiigel, pikk sõepulk, portselantiigel, samott-taldrik, puhkpõleti.
10. Lahused:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaOH}$  (10 %),  $\text{HNO}_3$  (2 M).
11. Lahused:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HCl}$  (2 M),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M ja konts.),  $\text{KI}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

12. Tahked ained:  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

Lahused:  $\text{HNO}_3$  (2 M), kloorlubja küllastatud lahus,  
 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (36 %).

13. Tahked ained:  $\text{PbO}_2$ .

Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.),  $\text{MnSO}_4$  (0,1 M),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M).

14. Tahked ained:  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

Lahused:  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{HCl}$  (konts.).

Tõõvahendid: väike portselantiigel.

15. Tahked ained:  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

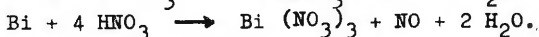
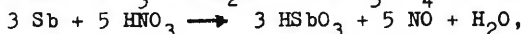
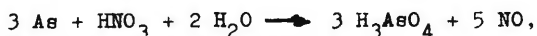
Vedelikud:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (absoluutne).

Lahused:  $\text{HCl}$  (konts.).

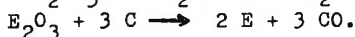
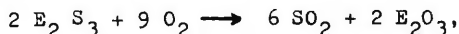
Tõõvahendid: uhmer ja uhmurinui, 0,5 kuupdetsimeetriline  
seisukolb, seadis kloori saamiseks, klaas-  
filter ja imipudel, eksikaator, savitaldrik.

#### XIV. ARSEEN, ANTIMON JA VISMUT

Arseen (As), antimon (Sb) ja vismut (Bi) on V rühma p-elementid. Nad on täielikud elektronanaloogid  $ns^2np^3$ . Nende elementide oksüdatsiooniaste on vahemikus -III kuni V. Järjenumbri kasvades väheneb nende elementide mittemetalliliste ja suureneb metalliliste modifikatsioonide püsivus. Vismut ei moodusta mittemetallilisi modifikatsioone. Arseenil esineb allotroopia. Tema aurude kiirel jahutamisel moodustub  $\text{As}_4$  - mittemetalliline kollane modifikatsioon. Nende elementide ja kontsentreeritud  $\text{HNO}_3$ -lahuse vaheline reaktsioon kulgeb järgmiselt:



Arseeni, antimoni ja vismutit saadakse sulfiidse maagi särdamise tulemusena tekkinud oksiidi karbotermilisel redutseerimisel:



Kõik kolm elementi kuuluvad mitmesuguste sulamite koostisse. Hästi on tuntud Woodi sulam, mis sulab 65 - 70 °C juures, s.o. madalamal temperatuuril kui keeb vesi. Woodi sulam sisaldab 50 % viemutit.

Antimoni sisaldavaks sulamiks on trükimetall (Sb + Pb + Sn). Vesinikühendid arsaan ( $\text{AsH}_3$ ), stibaan ( $\text{SbH}_3$ ) ja vismutaan ( $\text{BiH}_3$ ) on terava lõhnaga gaasid, endotermilised ühendid. Kuumutamisel lagunevad nad kergesti.  $\text{BiH}_3$  on väga ebapüsiv.

Ühenditest, milles elemendi oksüdatsiooniaste on III on tähtsamad halogeniidid, oksiidid ja sulfiidid.

Arseen(III)oksiid ja antimon(III)oksiid esinevad dimeerina, s.o. valemiga  $\text{E}_4\text{O}_6$ .  $\text{As}_4\text{O}_6$  on vees lahustuv. Oksiidi hüdraat on amfoteerne, kusjuures happelised omadused on ülekaalus. Happelisele funktsioonile vastavaid soolasid nimetatakse arsenaatideks(III). Antimon(III)oksiidi hüdraadi aluselised omadused on happelistest omadustest tugevamad. Soolad, kus antimon on katiooniks, on püsivamad kui arseenil. Arseen(V)oksiid on põhiliselt happeliste omadustega. Arseen(V)happe  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  soolasid nimetatakse arsenaatideks(V). Arseeni (antimoni, vismuti) väävlühendeid võib saada nii nende elementide ja väävli vahelise reaktsiooni tulemusena kui ka lahustest.

$\text{As}_2\text{S}_3$  ja  $\text{As}_2\text{S}_5$  on kollased, vees ning lahjendatud hapest praktiliselt lahustumatud ained. Sulfiidide reageerimisel leelismetallide või ammooniumsulfiidiga tekivad tioarseenaadid(III) või vastavalt tioarsenaadid(V), näiteks

$\text{As}_2\text{S}_3 + 3 \text{Na}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{Na}_3\text{AsS}_3 \dots$  naatriumtioarsenaat(III). Analooiline nähtus esineb ka antimonil, kuid mitte vismutil.

Kõik arseeni ühendid on mürgised.

$\text{Bi(III)}$  tähtsamaks ühendiks on  $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

## K a t s e d

### 1. Metalse antimoni omadused

A. Väikesele tükikesele antimonile lisada 2 - 3 cm<sup>3</sup> lahjendatud vesinikkloriidhapet.

Analoogilisel katsel lisada antimonitükikesele kontsentreeritud hapet.

B. Samal viisil uurida antimoni suhtumist väävelhappe ning lämmastikhappe lahjendatud ja kontsentreeritud lahustesse (soojendada).

C. Uurida antimoni suhtumist leeliselahusesse.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

### 2. Antimon(III)hüdrosiidi saamine ja omadused

Kahte erinevasse kohta klaasplaadil viiakse 1 tilk antimon(III)kloriidilahust, millele lisatakse naatriumhüdrosiidilahust. Märkida tekkiiva sademe värvus ja kirjutada reaktsioonivõrrand. Ühele tilgale lisada paar milliliitrit vesinikkloriidhapet, teisele naatriumhüdrosiidilahust. Kas saadud sade reageerib vesinikkloriidhappes ja leelises?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

### 3. Antimon(III)kloriidi hüdroolüüs

Viia klaasplaadile 1 tilk küllastatud SbCl<sub>3</sub> -lahust ja lahjendada veega. Moodustub vähelahustuv valge SbOCl. Lisada vesinikkloriidhapet ja jälgida toimuvaid muutusi ning seejärel uuesti lahjendada veega.

Mida järeldada nähtust?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

#### 4. Antimon(V)happe valmistamine ja omadused

Töö teostada tõmbekapis!

Katseklaasi 0,1 g antimonipulbrile lisatakse kontsentreeritud lämmastikhapet seni, kuni kogu mass muutub valgeks. Sadet pesta 3 korda veega (tsentrifuugimisel).

Saadud aine jagatakse kahte ossa: ühele osale lisatakse kontsentreeritud vesinikkloriidhapet, teisele leeliselahust kuni reaktsiooni lõpuni.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

#### 5. Antimon(III)sulfiid

$\text{SbCl}_3$ -lahus hapustatakse vesinikkloriidhappega ja lisatakse 4 - 5  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{S}$ -vett. Jälgida ereoranži  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sadenemist.

Kontrollida sademe lahustumist ammooniumsulfiidis ja ammooniumpersulfiidis.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

#### 6. Metalse vismuti omadused

Kahte katseklaasi panna väike tükk metallilist vismutit. Ühte katseklaasi valada 3 - 4  $\text{cm}^3$  kontsentreeritud väärvelhapet, teise kontsentreeritud lämmastikhapet. Vajaduse korral ettevaatlikult soojendada. Kirjutada reaktsioonide võrrandid, arvestades, et mõlemal juhul saadakse vastavad Bi(III)-soolad. Nende katsete alusel teha järeldused, kuidas muutuvad mittemetallilised omadused üleminekul antimonilt vismutile.

#### 7. Vismut(III)oksiidi saamine

Tiigli kaanele asetatakse mõni vismut(III)nitraadi kristallike ja kuumutatakse tugevasti. Moodustub punakashall  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , mis jahtudes muutub kollaseks.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 8. Vismut(III)hüdrokxiidi saamine ja omadused

Bi(III)-soola lahusele lisada 2 M leeliselahust. Proovida moodustuva sademe lahustumist 2 M  $\text{HNO}_3$ -lahuses ja 2 M leeliselahuses. Kas mõlemal juhul sade reageerib? Kirjutada vismut(III)hüdrokxiidi saamise ja reaktsioonide võrrandid.

### 9. Vismut(III)nitraadi hüdrolüüs

Vismut(III)nitraadi kristallike lahustatakse paaris kuupsentimeetris vees. Milline on saadud lahuse reaktsioon lakmuse suhtes?

Milline aine sadestub?

Lisada mõni tilk lahjendatud lämmastikhapet.

Mis toimub?

Kirjutada vismut(III)nitraadi hüdrolüüsireaktsiooni võrrand.

### 10. Vismut(III)sulfiid

Kahte katseklaasi viiakse 3 - 4 tilka Bi(III)-soola lahust ning lisatakse 4 - 5 tilka  $\text{H}_2\text{S}$ -vett. Jälgida moodustuva sademe värvust. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Ühte katseklaasi lisada 4 - 5 tilka ammoniumsulfiidi lahust. Kas sade lahustub? Kas moodustub vismutitiosool?

Teise katseklaasi lisada 1 - 2 tilka kontseentreeritud  $\text{HNO}_3$ -lahust. Kirjutada reaktsiooni võrrand, eeldusel, et sulfiidist moodustub sulfaat ja  $\text{HNO}_3$  redutseerub lämmastikoksiidiks.

### 11. Bi(V)ühendite oksüdeerivad omadused

Valada katseklaasi 2 - 3  $\text{cm}^3$   $\text{MnSO}_4$ -lahust, 3 - 4  $\text{cm}^3$  2 M  $\text{HNO}_3$ -lahust ja lisada üks mikrospaatli otsa täis  $\text{NaBiO}_3$ . Jälgida lilla värvuse teket.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

## R e a k t i i v i d   j a   t ö ö v a h e n d i d

1. Tahked ained: Sb.  
Lahused: HCl (2 M), HCl (konts.),  $H_2SO_4$  (1 M),  $H_2SO_4$  (konts.),  $HNO_3$  (2 M),  $HNO_3$  (konts.), NaOH (2 M).
2. Lahused:  $SbCl_3$ , NaOH (2 M), HCl (2 M).
3. Lahused:  $SbCl_3$  (küllast.), HCl (2 M).
4. Tahked ained: Sb.  
Lahused:  $HNO_3$  (konts.), HCl (konts.), NaOH (2 M).  
Töövahendid: tsentrifuug.
5. Lahused:  $SbCl_3$ , HCl (2 M),  $H_2S$ -vesi,  $(NH_4)_2S$ ,  $(NH_4)_2S_x$ .
6. Tahked ained: Bi.  
Lahused:  $H_2SO_4$  (konts.),  $HNO_3$  (konts.).
7. Tahked ained:  $Bi(NO_3)_3$ .
8. Lahused:  $BiCl_3$ , NaOH (2 M),  $HNO_3$  (2 M).
9. Tahked ained:  $Bi(NO_3)_3$ .  
Lahused:  $HNO_3$  (2 M).
10. Lahused:  $BiCl_3$ ,  $H_2S$ -vesi,  $(NH_4)_2S$ ,  $HNO_3$  (konts.).
11. Tahked ained:  $NaBiO_3$ .  
Lahused:  $MnSO_4$ ,  $HNO_3$  (2 M).

## XV.   K O M P L E K S Ü H E N D I D

Kompleksühenditeks nimetatakse molekulaarseid ühendeid, mille moodustumisel tekivad positiivselt või negatiivselt laetud liitioonid, mis esinevad nii kristallides kui ka lahustumisel polaarsetes lahustites. Nii näiteks kompleksühend  $K[Ag(CN)_2]$  sisaldab kompleksaniooni,  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  aga komplekskatiooni.

Kompleksühendite struktuuri selgitab koordinaatsiooni-teooria, mille formuleeris šveitsi teadlane A. Werner küll juba mõõdunud sajandi lõpul, kuid mille põhiteesid kehtivad ka tänapäeval. Selle järgi kompleksühend koosneb

1) kompleksimoodustajast. Toodud näidetes on selleks vastavalt hõbe ja koobalt;



2) ligandidest. Nendeks on esimeses näites tsüaniidioonid, teises aga ammoniaagi molekulid;

3) sisesfäärilist, mille moodustavad ligandid koos kompleksimoodustajaga ning

4) välissfäärilist, mis jääb väljapoole nurksulgusid. Välissfäär võib ka puududa, kui

1) kompleksimoodustaja laeng on neutraliseeritud sisesfääris, nagu  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ;

2) nii kompleksimoodustaja kui ka ligandid on neutraalsed osakesed, nagu  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ .

Kompleksühendite koordinaatsiooniarvuks nimetatakse ligandide arvu juhul, kui üks ligand täidab ühe koordinaatsioonikohta. Suuremate mõõtmetega ja paljulaengulised ligandid võivad täita mitu koordinaatsioonikohta. Nii on kompleksühendil  $[\text{CoSO}_4(\text{NO}_3)_4]\text{Br}$  ligandide arv 5, koordinaatsiooniarv aga 6, sest  $\text{SO}_4^{2-}$  täidab kaks koordinaatsioonikohta.

Kompleksühendite struktuuri ja keemilise sideme kirjeldamiseks kompleksühendites kasutatakse nüüdisajal järgmisi meetodeid:

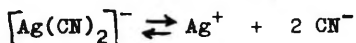
1) valentssidemete meetod,

2) ligandi välja meetod (teooria),

3) molekuloorbitaalide meetod.

Kõige universaalsem on MO-meetod, mis on kasutatav kõigi kompleksühendite korral, sõltumata sideme iseloomust nendes.

Kompleksühendid on üldiselt elektrolüütiliselt stabiilsed, kompleksioon dissotsieerub vähesel määral. Nii on reaktsiooni



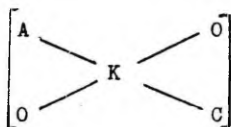
tasakaal nihutatud tugevasti vasakule. Elektrolüütilist stabiilsust iseloomustatakse ebastabiilsuse konstandi abil, s.o. kompleksiooni dissotsiatsioonikonstandi abil:

$$K = \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{CN}^-}^2}{c_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}}$$

Mida suurem on K arvuline väärtus, seda ebastabiilsem on kompleksioon.

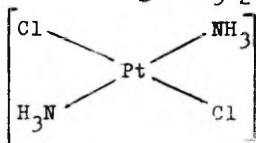
Selle järgi kaksiksoolad kuuluvad väga ebastabiilsete kompleksühendite hulka.

Kompleksühendite keemias on suur tähtsus Tšernjajevi transmõju seadusel - sideme püsivus kompleksmoodustaja ja ligandi vahel ei sõltu mitte ainult kompleksmoodustaja ja ligandi iseloomust, vaid ka sellele ligandile transasendis oleva ligandi iseloomust. Näiteks alljärgnevas kompleksühendis side kompleksmoodustaja (K) ja ligandi A vahel sõltub ka ligandile A transasendis oleva ligandi C iseloomust.



Transmõju aktiivsuse järgi võib ligandid paigutada ritta:  $CN^- > NO_2^- > I^- > Br^- > Cl^- > NH_3 > H_2O$ . Tšernjajevi transmõju seadusel on suur tähtsus praktikas, sest see võimaldab ette näha, milline isomeer tekib, ning seda asjaolu kasutada konkreetsel sünteesil.

Näiteks kompleksühendi  $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$  töötlemisel vesinikkloriidhappesega tekib  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  transisomeer



K a t s e d

## 1. Komplekskatioonid

A. Viia klaasplaadile 1 tilk  $AgNO_3$ - ja lisada veidi  $NaCl$ -lahust. Jälgida valge  $AgCl$  sademe moodustumist. Lisada ammoniaakhüdraadilahust. Sade lahustub komplekssoola  $[Ag(NH_3)_2]Cl$  moodustumise tõttu.

Kirjutada võrrandid.

B. Viia klaasplaadile 1 tilk  $\text{CuCl}_2$  ja lisada  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tilkhaaval sinise sademe moodustumiseni. Nüüd lisada  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  liias. Vaadelda sademe lahustumist ja lahuse siniseks värvumist kompleksiooni  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  moodustumise tõttu. Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

C. Kahte katseklaasi panna veidi  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kristalle. Ühte katseklaasi lisada 2 - 3  $\text{cm}^3$  vett, teise niisama palju etanooli. Täheldada vesilahuse ja etanoolilahuste erinevat värvust. Etanoolilahusele lisada paar milliliitrit vett.

Millised muutused toimuvad?

Kirjutada heksaakvokoobalt(II)kloriidi valem. Etanool toimib kui hüdratiseeriv aine koobalti akvokompleksile. Kirjutada saadud ühendi valem, eeldades, et koobalti koordinatsiooniarv ei muutu, kuid kloriidioonid saavad ligandideks.

## 2. Kompleksioonid

A. 1 tilgale  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -lahusele lisada tilkhaaval lahjendatud KI-lahust punase sademe  $\text{HgI}_2$  moodustumiseni. Nüüd lisada liias KI-lahust. Jälgida sademe lahustumist. Moodustub lahustuv kompleks  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ . Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

B. Viia klaasplaadile 1 tilk  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -lahust ja lisada sellele 0,5 M KI-lahust kuni tumepruuni  $\text{BiI}_3$  sademe moodustumiseni. Nüüd lisada liias KI-lahust. Jälgida sademe lahustumist. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

## 3. Erinevused $\text{Fe}^{3+}$ liht- ja kompleksioonide vahel

A. Kolmele erinevale kohale klaasplaadil viia 1 tilk  $\text{FeCl}_3$ -lahust. Ühele tilgale lisada  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahust, teisele  $\text{NaOH}$ -lahust, kolmandale  $\text{KSCN}$ -lahust. Mis toimub? Kirjutada reaktsioonide võrrandid. Toodud reaktsioonid on iseloomulikud  $\text{Fe}^{3+}$  ioonile.

B. Teha analoogilised katsed, võttes  $\text{FeCl}_3$  asemel  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Kas viimane annab  $\text{Fe}^{3+}$ -le iseloomustavaid reaktsioone?

C. Viia klaasplaadile 1 tilk  $\text{FeCl}_3$ -lahust, teise kohta 1 tilk  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahust ja lisada mõlemale tilgale võrdne hulk  $\text{FeSO}_4$ -lahust. Täheleda teises tilgas sinise sademe - nn. Turnbulli sinise  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  - tekkimist. Kirjutada reaktsiooni võrrand. Turnbulli sinise moodustumine  $\text{Fe}^{2+}$ -ga on iseloomulikuks reaktsiooniks  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ -le.

#### 4. Lahuste kontsentratsioonide mõju kompleksi moodustumisele

Ühele tilgale  $\text{CoCl}_2$ -lahusele lisada küllastatud  $\text{KSCN}$ -lahust. Täheleda lahuse sinistumist komplekssoola  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  moodustumise tõttu lahuses. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Lahjendada saadud lahust veega. Millistele ionidele iseloomulik värvus taastub?

Milline mõju on lahuse kontsentratsioonil komplekside moodustumisele?

#### 5. Kompleksioonide dissotsiatsioon

A. Viia klaasplaadile kahte erinevasse kohta 1 tilk  $\text{AgNO}_3$ -lahust. Ühele neist lisada  $\text{NaOH}$ -lahust, teisele  $\text{KI}$ -lahust. Esimeses tilgas moodustub esialgu  $\text{AgOH}$ , mis kergesti laguneb, moodustades  $\text{Ag}_2\text{O}$ , teises sadeneb kollane  $\text{AgI}$ . Need reaktsioonid on iseloomustavad  $\text{Ag}^+$ -le ja neid võidakse kasutada  $\text{Ag}^+$  avastamiseks. Koostada reaktsioonide võrrandid.

B. Viia klaasplaadile 1 tilk  $\text{AgNO}_3$ -lahust ja lisada tilkhaaval  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -lahust kuni esialgselt tekkiva sademe lahustumiseni. Kirjutada reaktsiooni võrrand, silmas pidades, et siin saadakse lahustuv kompleksühend  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ . Saadud lahus jagada võrdselt kahte ossa. Ühele lisada  $\text{NaOH}$ -lahust (kas tekib sade?), teisele  $\text{KI}$ -lahust (kas tekib sade?).

Kirjutada kompleksiooni  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  dissotsiatsiooni reaktsiooni võrrand ja tema ebapüsivuskonstandi avaldis.

C. Viia kahte erinevasse kohta klaasplaadil 1 tilk  $\text{CuCl}_2$ -lahust. Ühele neist lisada  $\text{NaOH}$ , teisele  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Esi-

meses tilgas moodustub  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , teises  $\text{CuS}$ . Neid reaktsioone võib kasutada  $\text{Cu}^{2+}$  avastamiseks. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

D.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ -lahus, mis saadi katses I.B., jaotada kahte ossa. Ühele lisada  $\text{NaOH}$ -lahust (kas sade moodustub?), teisele  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahus (kas sade moodustub?).

Kirjutada  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ebapüsivuskonstandi avaldis. Anda selgitus täheldatud nähtudele, lähtudes  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ja  $\text{CuS}$  lahustuvuskorrutistest.

### R e a k t i i v i d      j a      t ö ö v a h e n d i d

1. A. Lahused:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  
B. Lahused:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  
C. Tahked ained:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  
Lahused: etanool.
2. A. Lahused:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KI}$ .  
B. Lahused:  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{KI}$  (0,5 M).
3. A. Lahused:  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KSCN}$ .  
B. Lahused:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KSCN}$ .  
C. Lahused:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{FeSO}_4$ .
4. Lahused:  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{KSCN}$  (küllast.).
5. A. Lahused:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KI}$ .  
B. Lahused:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KI}$ .  
C. Lahused:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .  
D. Lahused:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

## Standardised redokspotentsiaalid 25°C juures

Hedutseerija	-ne <sup>-</sup>	Oksüdeeritud vorm	E <sup>0</sup> , V
H a p p e l i n e k e s k k o n d			
2F <sup>-</sup>	2e <sup>-</sup>	F <sub>2</sub>	+2,87
PbSO <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> O	2e <sup>-</sup>	PbO <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup>	+1,68
Mn <sup>2+</sup> +4H <sub>2</sub> O	5e <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +8H <sup>+</sup>	+1,63
Au <sup>3+</sup>	3e <sup>-</sup>	Au	+1,5
2Cr <sup>3+</sup> +7H <sub>2</sub> O	6e <sup>-</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> +14H <sup>+</sup>	+1,46
Pb <sup>2+</sup> +2H <sub>2</sub> O	2e <sup>-</sup>	PbO <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup>	+1,46
2Cl <sup>-</sup>	2e <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub>	+1,36
4H <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	4e <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup> +2H <sub>2</sub> O	+1,23
2Br <sup>-</sup>	2e <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub>	+1,07
NO+2H <sub>2</sub> O	3e <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +4H <sup>+</sup>	+0,96
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +3H <sub>2</sub> O	3e <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +10H <sup>+</sup>	+0,87
Hg <sup>2+</sup>	2e <sup>-</sup>	Hg	+0,86
NO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	e <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +2H <sup>+</sup>	+0,81
Ag <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	Ag	+0,80
2I <sup>-</sup>	2e <sup>-</sup>	I <sub>2</sub>	+0,54
Cu <sup>2+</sup>	2e <sup>-</sup>	Cu	+0,34
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> +H <sub>2</sub> O	2e <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +2H <sup>+</sup>	+0,20
H <sub>2</sub>	2e <sup>-</sup>	2H <sup>+</sup>	+0,00
Sn	2e <sup>-</sup>	Sn <sup>2+</sup>	-0,14
Ni	2e <sup>-</sup>	Ni <sup>2+</sup>	-0,25
Pb+2H <sup>+</sup> +SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2e <sup>-</sup>	PbSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	-0,36
Cd	2e <sup>-</sup>	Cd <sup>2+</sup>	-0,4

Tabel 1 (järg)

Redutseerija	$-ne^-$	Oksüdeeritud vorm	$E^0, V$
Fe	$2e^-$	$Fe^{2+}$	-0,44
$S^{2-}$	$2e^-$	$S^0$	-0,51
Zn	$2e^-$	$Zn^{2+}$	-0,76
Mn	$2e^-$	$Mn^{2+}$	-1,18
Al	$3e^-$	$Al^{3+}$	-1,66
Mg	$2e^-$	$Mg^{2+}$	-2,36

## Aluselise keskkond

$O_2 + 2OH^-$	$2e^-$	$O_3 + H_2O$	+2,0
$MnC_2 + 4OH^-$	$3e^-$	$MnO_4^- + 2H_2O$	+0,59
$4OH^-$	$4e^-$	$O_2 + 2H_2O$	+0,4
$Fe(OH)_2 + OH^-$	$e^-$	$Fe(OH)_3$	-0,56
$Cd + 4NH_3$	$2e^-$	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	-0,6
$Cd + 2OH^-$	$2e^-$	$Cd(OH)_2$	-0,809
$H_2 + 2OH^-$	$2e^-$	$2H_2O$	-0,828
$Fe + 2OH^-$	$2e^-$	$Fe(OH)_2$	-0,877
$SO_3^{2-} + 2OH^-$	$2e^-$	$SO_4^{2-} + H_2O$	-0,93
$Zn + 4NH_3$	$2e^-$	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	-1,03
$Al + 4OH^-$	$3e^-$	$Al(OH)_4^-$	-2,35

Tabel 2

Väheslahustuvate ühendite lahustuvuskorrutised  
vees 25°C juures

Ühend	L	Ühend	L
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	Cu <sub>2</sub> S	$2,5 \cdot 10^{-50}$
AgCN	$2,0 \cdot 10^{-12}$	CuS	$4 \cdot 10^{-38}$
AgCNS	$1 \cdot 10^{-12}$	FeCO <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^{-11}$
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4,8 \cdot 10^{-16}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$6,2 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-38}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$4 \cdot 10^{-12}$	FeS	$4 \cdot 10^{-19}$
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-18}$
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-29}$	HgS	$4 \cdot 10^{-53} (18^{\circ})$
Al(OH) <sub>3</sub>	$3,7 \cdot 10^{-15}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-12}$
BaCO <sub>3</sub>	$8,0 \cdot 10^{-9}$	MgS	$2,0 \cdot 10^{-15}$
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,7 \cdot 10^{-7}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-14}$
BaCrO <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-10}$	MnS	$1,4 \cdot 10^{-15}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	NiCO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-72} (18^{\circ})$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$7 \cdot 10^{-14}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbCO <sub>3</sub>	$1,5 \cdot 10^{-13}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,6 \cdot 10^{-9}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,7 \cdot 10^{-5}$
CaSO <sub>4</sub>	$6,1 \cdot 10^{-5}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	$3,1 \cdot 10^{-5}$	PbI <sub>2</sub>	$8,7 \cdot 10^{-9}$
CdS	$1 \cdot 10^{-29}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-16}$
Co(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-16}$	Pb	$1 \cdot 10^{-29}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$5,4 \cdot 10^{-31} (31^{\circ})$	PbSO <sub>4</sub>	$2 \cdot 10^{-8}$
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-30}$	SrSO <sub>4</sub>	$2,8 \cdot 10^{-7}$
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-17}$
SnS	$1 \cdot 10^{-28}$	ZnS	$8 \cdot 10^{-26}$
Sn(OH) <sub>2</sub>	$1,4 \cdot 10^{-28}$	ZnCO <sub>3</sub>	$2,7 \cdot 10^{-8}$
SrCO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-9}$	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5,6 \cdot 10^{-8}$



Tabel 3

## Mõnede kompleksioonide ebapüsivuskonstandid

Kompleksioon	K	Kompleksioon	K
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9 \cdot 10^{-5}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-27}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6 \cdot 10^{-36}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-41}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-22}$

## K i r j a n d u s

1. Н. А х м е т о в. Anorgaaniline keemia. Tln., "Valgus", 1974.
2. О.И. В о р о б ь е в а, О.Г.Н е м к о в а, Н.С.Т а м м. Методические разработки по неорганической химии для студентов I курсов. М., изд-во МГУ, 1971.
3. Ю.В. К а р я к и н. Чистые химические реактивы. Л., ОНТИ, 1936.
4. Н.Г. К л ь ч н и к о в. Руководство по неорганическому синтезу. М., "Химия", 1965.
5. Г.Е. Л е в а н т, Г.А. Р а й ц ы н. Практикум по общей химии. М., "Высшая школа", 1971.
6. Б.В. Н е к р а с о в. Основы общей химии. М., "Химия", т.I, 1965; т.II, 1967; т.III 1970.
7. О.Г. Н е м к о в а, И.Е. Б у р о в а и др. Руководство к практическим занятиям по неорганической химии. М., изд-во МГУ. 1959.
8. Практикум по общей химии. Под ред. Е.И.Соколовской. М., изд-во МГУ, 1973.
9. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г.Брауера. М., 1956.
- Ю. Г.П. Х о м ч е н к о. Лабораторный практикум по общей химии. М., изд-во МГУ, 1957.

## S i s u k o r d

Essõna .....	2
I.I rühma s-elementid .....	3
II. Berüllium ja magneesium .....	8
III. Kaltsiumi alarühma elementid .....	14
IV. Alumiinium .....	19
V. Titaan ja vanaadium .....	28
× VI. Kroom .....	35
VII. Molübdeen ja volfram .....	44
× VIII. Mangaan .....	48
× IX. Raud .....	54
X. Koobalt ja nikkel .....	64
XI. Vask ja hõbe .....	73
XII. Tsink, kaadmium ja elavhõbe .....	79
XIII. Tina ja plii .....	87
XIV. Arseen, antimon ja vismut .....	98
XV. Kompleksühendid .....	103
Lisa .....	109
Kirjandus .....	113

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. Металлы.  
Изд. 2-е, испр. Составители Хенн Лаанпере,  
Греета Вееман. На эстонском языке. Тартуский  
государственный университет. ЭССР, г. Тарту, ул.Дан-  
кооли, 18. Vastutav toimetaja V. Leedmaa. Korrektor  
V. Lang. Paljundamisele antud 15.05.1980. Režissori-  
paber 30x42 1/4. Trükipoognaid 7,25. Tingtrükipoog-  
naid 6,74. Arvestuspoognaid 5,43. Trükiarv 800. TRÜ  
trükikoda, ENSV, Tartu, Palsoni t. 14. Tell. nr.608.

Hind 20 kop.

20 kop.